

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-062891

(43)Date of publication of application : 06.03.1998

(51)Int.Cl. G03C 1/18
 G03C 1/00
 G03C 1/035
 G03C 1/07
 G03C 1/09
 G03C 1/34

(21)Application number : 08-218955

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.1996

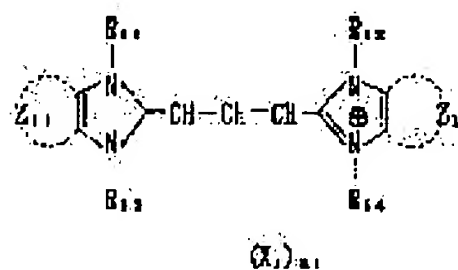
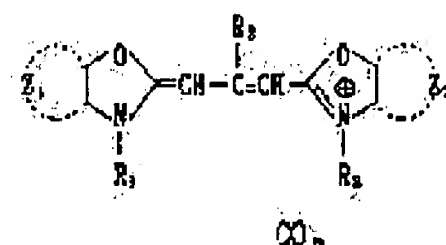
(72)Inventor : OZEKI TOMOYUKI

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide photographic sensitive material high in sensitivity and rapid processing aptitude by incorporating flat silver halide grains occupying $\geq 50\%$ of the projection areas of the total silver halide grains and having a specified aspect ratio and thickness to be used as host silver halide grains and some silver halide grains with silver halide protuberances having epitaxial joints and 2 kinds of specified compounds.

SOLUTION: This silver halide grains contains the flay silver halide grains having an aspect ratio of ≥ 5 and a thickness of $\leq 0.1 \mu\text{m}$ in at least $\geq 50\%$ of the projection areas of the total silver halide grains to be used as hosts some having the protuberances having epitaxial joints and this emulsion contains the compounds represented by formula I and II in which R1 is a sulfoalkyl group; R2 is an alkyl group or the like; each of X and X1 is a counter ion necessary to neutralize intermolecular charge; each of n and n1 is a number necessary to neutralize the intramolecular charge; each of R11-R14 is an alkyl group; and each of Z11 and Z12 is a nonmetallic atomic group necessary to complete a benzo or naphtho ring.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-62891

(43)公開日 平成10年(1998)3月6日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	1/18		G 0 3 C	1/18
	1/00			1/00 A
	1/035			1/035 H
				G
	1/07			1/07
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 43 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-218955

(22)出願日 平成8年(1996)8月20日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 大関 智之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57)【要約】

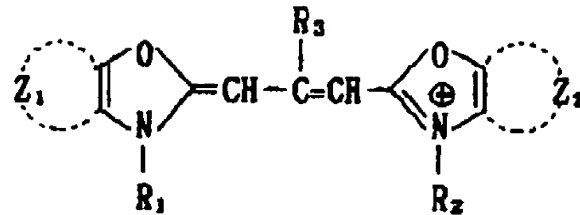
【課題】高感度で迅速処理に適した感材を提供する。

【解決手段】ハロゲン化銀乳剤層中に含まれるハロゲン化銀粒子が全投影面積の少なくとも50%がアスペクト比5以上、厚みが0.1 μ m以下の平板粒子を宿主平板粒子とし、該宿主平板粒子にエピタキシャル接合部を有するハロゲン化銀突起物を有しており、かつ該平板状ハロゲン化銀乳剤中にオキサカルボシアニン系化合物とイミダゾカルボシアニン系化合物を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【特許請求の範囲】

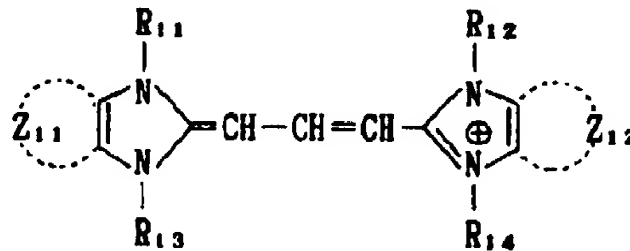
【請求項1】 支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層中に含まれるハロゲン化銀粒子が全投影面積の少なくとも50%がアスペクト比5以上、厚みが0.1 μ m以下の平板粒子を宿主平板粒子と

一般式(1)

(X)_n

式中、R₁ はスルホアルキル基又はカルボキシアルキル基を表し、R₂ はアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。R₃ はアルキル基を表す。Xは、分子の電荷を中和するに必要な対イオンを表わし、nは中和に必

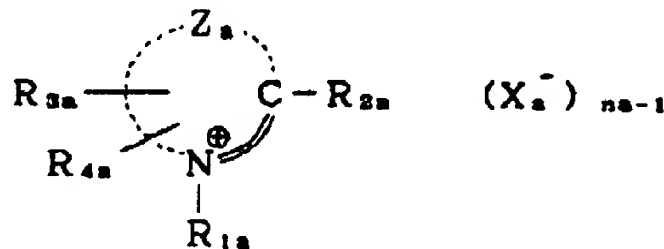
一般式(2)

(X₁)_{n₁}

式中、R₁₁ないしR₁₄は各々アルキル基を表わし、X₁は分子の電荷を中和するに必要な対イオンを表わし、n₁は中和に必要な数を表わす。但し、分子内塩を形成するときはn₁は0である。Z₁₁及びZ₁₂は各々ベンゼン環又はナフト環を完成するに必要な非金属原子群を表す。

【請求項2】 該宿主平板粒子のヨウ化銀含有量が1モル%以下で、ヨウ化銀含有率は該宿主平板粒子表面

一般式(3)



式中、Z_aは5ないし6員複素環核を形成するに必要な原子群を表わす。R_{1a}は脂肪族基を、R_{2a}は水素原子または脂肪族基を、R_{3a}及びR_{4a}は各々水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アルコキシ基、ヒドロキシ基または芳香族基をあらわし、R_{1a}、R_{2a}、R_{3a}及びR_{4a}のうち少なくとも一つはプロパルギル基、ブチニル基、またはプロパルギル基を有する置換基をあらわす。X_a⁻はアニオンを表わす。n_aは1または2をあらわし、化合物が分子内塩を形成するときn_aは1をあらわす。

し、該宿主平板粒子にエピタキシャル接合部を有するハロゲン化銀突起物を有しており、かつ該平板状ハロゲン化銀乳剤中に下記一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【化1】

要な数を表す。但し、分子内塩を形成するときはnは0である。Z₁およびZ₂は各々ベンゼン環またはナフト環を完成するに必要な非金属原子群を表す。

【化2】

近傍で最大でかつ該最大値が該宿主平板粒子内部の最低ヨウ化銀含有率の6倍以上であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料。

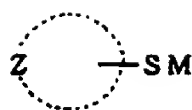
【請求項3】 一般式(3)で表される化合物を含むことを特徴とする請求項1または2記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【化3】

【請求項4】 一般式(4)で表される化合物を含むことを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【化4】

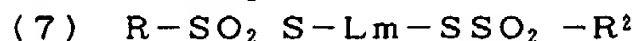
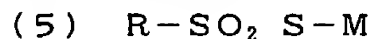
一般式(4)



式中、Zは $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOR}_{1b}$ 、 $-\text{OH}$ 及び $-\text{NHR}_{2b}$ の少なくとも1個を直接または間接に有する複素環を表わし、Mは水素原子、アルカリ金属原子又は、四級アンモニウム基又は四級ホスホニウム基を表し、 R_{1b} は水素原子、アルカリ金属原子、又は炭素数1~6のアルキル基、 R_{2b} は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、 $-\text{COR}_{3b}$ 、 $-\text{COOR}_{3b}$ 又は $-\text{SO}_2\text{R}_{3b}$ を表わし、 R_{3b} は水素原子、脂肪族基または芳香族基を表わす。

【請求項5】 該平板状ハロゲン化銀粒子乳剤がセレン化合物により化学増感されていることを特徴とする請求項1~4いずれか1項記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項6】 一般式(5)、(6)、または(7)で表される化合物を含むことを特徴とする請求項1~5いずれか1項記載のハロゲン化銀写真材料。

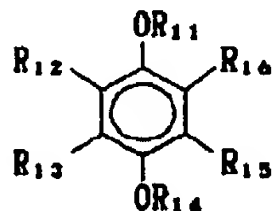


式中、R、 R^1 、 R^2 は同じでも異なってもよく、脂肪族基、芳香族基、又はヘテロ環基を表し、Mは陽イオンを表す。Lは二価の連結基を表し、mは0又は1である。一般式(5)ないし(7)の化合物は、(5)ないし(7)で示す構造から誘導される二価の基を繰り返し単位として含有するポリマーであってもよい。

【請求項7】 一般式(8)で表される化合物を含むことを特徴とする請求項1~6いずれか1項記載のハロゲン化銀写真材料。

【化5】

一般式(8)



式中、 R_{2c} 、 R_{3c} 、 R_{5c} 、 R_{6c} は同じでも異なってもよく、水素原子又はベンゼン環に置換可能な基であり、 R_{1c} 、 R_{4c} は水素原子又はアルカリ条件下で脱保護可能な保護基である。 R_{2c} ないし R_{6c} 、 OR_{1c} 、 OR_{4c} は共同で環を形成しても良い。

【請求項8】 ハロゲン化銀粒子が周期表の4、5および6周期3~14族元素の金属を含む配位金属錯体または金属イオンを結晶格子中に含有していることを特徴とする請求項1~7いずれか1項記載のハロゲン化銀写真

感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料、特に、医療用X線撮影用ハロゲン化銀写真感光材料に関するものある。

【0002】

【従来の技術】医療用X線ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理においては、救急病院の増加、診断の迅速化、効率化などの観点から、自動現像機での現像処理の普及が、めざましく、その中で、迅速化、大量処理可能化の傾向が著しい。

【0003】従来の感光材料をこのような要求のもので迅速処理を行おうとすると感度等の写真性能の劣化が著しい。感度を高める手段としては感光材料に使用されているハロゲン化銀乳剤の粒子を高アスペクト化することが上げられる。高アスペクト平板粒子や厚みが、 $0.07\mu\text{m}$ を切る極薄平板粒子に関しては、特開昭62-99751、特開昭62-115435、特開平6-43605、特開平6-43606等に詳細な記載されている。

【0004】欧州特許(EP)0699944A、EP0699946A、EP0699947A、特開平8-101476、特開平8-101475、特開平8-101473、特開平8-101472、特開平8-69069、米国特許US5494789には、エピタキシャル部位を有するアスペクト比の高い平板粒子に関する技術が開示されている。EP0701165A、特開平8-101472、特開平8-101474には、Ruを中心金属にした金属錯体をアスペクト比の高く、厚みの薄い平板粒子にドーブする技術も開示されている。しかしながら、単にこのような技術を用いたとしても、十分な迅速処理に適し、かつ感度やその他の診断能を満足させることは困難であり、改良が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度で迅速処理に適したハロゲン化銀写真感光材料、特に、医療用X線撮影用ハロゲン化銀写真感光材料を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために鋭意検討の結果、以下の手段により本発明の課題が達成できる事を見いだした。

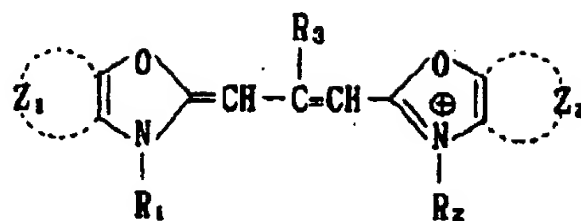
【0007】(1)支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層中に含まれるハロゲン化銀粒子が全投影面積の少なくとも50%がアスペクト比5以上、厚みが $0.1\mu\text{m}$ 以下の平板粒子を宿主平板粒子とし、該宿主平板粒子にエピタキシャル接合部を有するハロゲン化銀突起物を有しており、かつ該平板状ハロ

ゲン化銀乳剤中に下記一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0008】

【化6】

一般式(1)

(X)_n

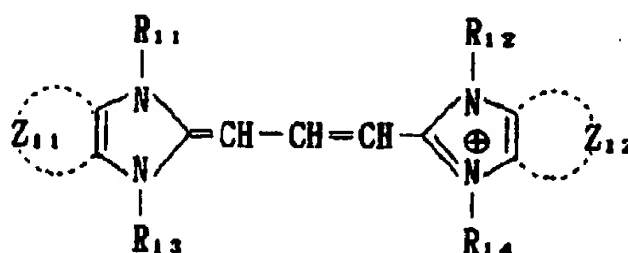
【0009】式中、R₁ はスルホアルキル基又はカルボキシアルキル基を表し、R₂ はアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。R₃ はアルキル基を表す。X は、分子の電荷を中和するに必要な対イオンを表わし、nは中和に必要な数を表す。但し、分子内塩を形成する

ときはnは0である。Z₁ およびZ₂ は各々ベンゼン環またはナフト環を完成するに必要な非金属原子群を表す。

【0010】

【化7】

一般式(2)

(X₁)_{n₁}

【0011】式中、R₁₁ないしR₁₄は各々アルキル基を表わし、X₁ は分子の電荷を中和するに必要な対イオンを表わし、n₁ は中和に必要な数を表わす。但し、分子内塩を形成するときはn₁ は0である。Z₁₁及びZ₁₂は各々ベンゼン環又はナフト環を完成するに必要な非金属原子群を表す。

【0012】(2) 該ホスト平板粒子のヨウ化銀含有量が1モル%以下で、ヨウ化銀含有率は該ホスト平板粒子

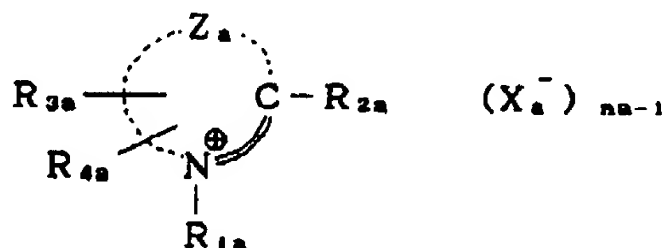
表面近傍で最大でかつ該最大値が該ホスト平板粒子内部の最低ヨウ化銀含有率の6倍以上であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0013】(3) 一般式(3)で表される化合物を含むことを特徴とする(1)又は(2)記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0014】

【化8】

一般式(3)



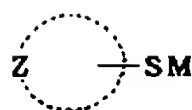
【0015】式中、Z_a は5ないし6員複素環核を形成するに必要な原子群を表わす。R_{1a}は脂肪族基を、R_{2a}は水素原子または脂肪族基を、R_{3a}及びR_{4a}は各々水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アルコキシ基、ヒドロキシ基または芳香族基をあらわし、R_{1a}、R_{2a}、R_{3a}及びR_{4a}のうち少くとも一つはプロパルギル基、ブチニル基、またはプロパルギル基を有する置換基をあらわす。X_a⁻ はアニオンを表わす。n_a は1または2をあらわし、化合物が分子内塩を形成するときn_a は1を表わす。

【0016】(4) 一般式(4)で表される化合物を含むことを特徴とする(1)～(3)いずれか1項記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0017】

【化9】

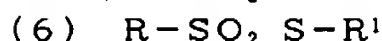
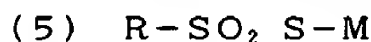
一般式(4)



【0018】式中、Zは $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOR}_{1b}$ 、 $-\text{OH}$ 及び $-\text{NHR}_{2b}$ の少なくとも1個を直接または間接に有する複素環を表わし、Mは水素原子、アルカリ金属原子又は、四級アンモニウム基又は四級ホスホニウム基を表し、 R_{1b} は水素原子、アルカリ金属原子、又は炭素数1~6のアルキル基、 R_{2b} は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、 $-\text{COR}_{3b}$ 、 $-\text{COOR}_{3b}$ 又は $-\text{SO}_2\text{R}_{3b}$ を表わし、 R_{3b} は水素原子、脂肪族基または芳香族基を表わす。

【0019】(5)該平板状ハロゲン化銀粒子乳剤がセレン化合物により化学増感されていることを特徴とする(1)~(4)いずれか1項記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0020】(6)一般式(5)、(6)、または(7)で表される化合物を含むことを特徴とする(1)~(5)いずれか1項記載のハロゲン化銀写真材料。



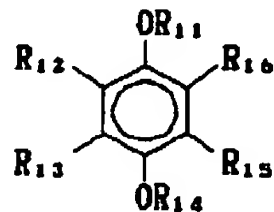
式中、R、 R^1 、 R^2 は同じでも異なってもよく、脂肪族基、芳香族基、又はヘテロ環基を表し、Mは陽イオンを表す。Lは二価の連結基を表し、mは0又は1である。一般式(5)ないし(7)の化合物は、(5)ないし(7)で示す構造から誘導される二価の基を繰り返し単位として含有するポリマーであってもよい。

【0021】(7)一般式(8)で表される化合物を含むことを特徴とする(1)~(6)いずれか1項記載のハロゲン化銀写真材料。

【0022】

【化10】

一般式(8)



【0023】式中、 R_{2c} 、 R_{3c} 、 R_{5c} 、 R_{6c} は同じでも異なってもよく、水素原子又はベンゼン環に置換可能な基であり R_{1c} 、 R_{4c} は水素原子又はアルカリ条件下で脱保護可能な保護基である。 R_{2c} ないし R_{6c} 、O R_{1c} 、O R_{4c} は共同で環を形成しても良い。

【0024】(8)ハロゲン化銀粒子が周期表の4、5および6周期3~14族元素の金属を含む配位金属錯体または金属イオンを結晶格子中に含有していることを特

徴とする(1)~(7)いずれか1項記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるハロゲン化銀ホスト平板粒子は、全投影面積の少なくとも50%が直径/厚みの比(以下アスペクト比)5以上、好ましくは8以上、より好ましくは10以上であり100未満である。粒子の厚みとしては0.1 μm 以下、好ましくは0.09 μm 以下、より好ましくは0.07 μm 以下であり0.01 μm 以上である。ここにハロゲン化銀粒子の直径とは、粒子の投影面積に等しい面積の円の直径をいう。本発明に於て平板状ハロゲン化銀粒子の直径は好ましくは0.5~10 μm 、より好ましくは0.5~5.0 μm 、特に好ましくは1.0~4.0 μm である。一般に、平板状ハロゲン化銀粒子は、2つの平行な面を有する平板状であり、従って本発明に於ける「厚み」とは平板状ハロゲン化銀粒子を構成する2つの平行な面の距離で表わされる。本発明に用いられるホスト平板粒子は、特開昭62-99751、特開昭62-115435、特開平6-43605、特開平6-43606等に記載されている方法を参考にして調製することが出来る。

【0026】本発明のハロゲン化銀平板粒子は、ホスト平板粒子にエピタキシャル接合部を有するハロゲン化銀突起物を有している。このエピタキシャル部位を有するアスペクト比の高い平板粒子に関しては、欧州特許EP0699944A、EP0699946A、EP0699947A、特開平8-101476、特開平8-101475、特開平8-101473、特開平8-101472、特開平8-69069、米国特許US5494789等に記載されている方法を参考にして調製することが出来る。

【0027】本発明のハロゲン化銀乳剤に用いることのできる好ましいハロゲン化銀ホスト平板粒子としては、塩沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれのものでもよいが、沃化銀含有率が0.01モル%以上1モル%以下であり、好ましくは0.03モル%以上0.9モル%以下、より好ましくは0.05モル%以上0.8モル%以下である。

【0028】本発明のハロゲン化銀ホスト平板粒子は、表面近傍に沃化銀を多く含有する粒子である。ハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率分布を測定する方法としては特願平5-127328、WO92/10785記載のISS法(低速イオン散乱分光法)を用いる。この測定法において本発明のハロゲン化銀粒子は、粒子表面近傍で沃化銀含有率が最大値となり、この最大値が粒子内部における沃化銀最低含有率の6倍以上、好ましくは8倍以上、より好ましくは10倍以上である。ここで沃化銀含有率とは全てのハロゲン原子の測定値の総和における沃素原子の測定値の割合であり、また表面近傍とは表面より20原子層以内の領域を指す。本発明のハロゲン化銀

ホスト平板粒子表面に沃素を添加する時期はいかようでも良いが、粒子形成後エピタキシャル形成前に添加することが好ましい。沃素の添加方法としては沃化物塩(例えば、KI)の水溶液を添加する方法や沃化銀を含むハロゲン化銀微粒子として添加する方法などがあげられるが、沃化銀を含むハロゲン化銀微粒子として添加することが好ましい。

【0029】本発明で述べる所の沃化銀を含むハロゲン化銀微粒子とは、沃化銀含量が10モル%以上100モル%以下のものを指すが、好ましくは20モル%以上100モル%以下であり、最も好ましくは、100モル%沃化銀から成るものである。又、そのサイズは、その溶解により基板粒子の表面に、積層成長することが必要であるので平均球相当径が0.1 μ m以下のものを指す。好ましくは、0.05 μ m以下のものである。ここで言う平均球相当径とは、粒子を球に見たてたときの平均直径のことである。

【0030】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は周期表の4、5および6周期3~14族元素の金属を含む配位金属錯体または金属イオンを結晶格子中に含有していることが好ましい。配位金属錯体または金属イオンとしては族番号を左から1~18まで表記した周期表の4、5、6周期3~14族元素から選ぶことができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、水酸塩などの金属塩として用いることによって金属イオンとして使用することもできるが、6配位錯塩、4配位錯塩などの単核の配位金属錯塩、あるいは複核金属錯塩、多核金属錯塩として用いることにより、配位子あるいは錯塩の構造による性能を引き出すこともできる。

【0031】配位金属錯体を用いるときの配位子としては、ハロ(X)、アコ(H₂O)、アジド(N₃)、シアノ(CN)、シアネート(OCN)、チオシアネート(SCN)、セレノシアネート(SeCN)、テルロシアネート(TeCN)、ニトロシル(NO)、チオニトロシル(NS)、オキソ(O)、またはカルボニル(CO)などが好ましく用いられる。また、米国特許第5,360,712号明細書に開示されている、4,4'-ビピリジン、ピラジン、チアゾールなどのような炭素-炭素、炭素-水素、または炭素-窒素-水素結合を1つ以上含む有機配位子を含んでいてもよい。

【0032】本発明の配位金属錯体または金属イオンは、水または、水と混和しうる適当な有機溶媒(例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等)との混合溶媒に溶かして添加することができる。

【0033】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に配位金属錯体または金属イオンを存在させることが好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成

時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部分のみ、あるいはシェル部のみ、あるいはエピタキシャル部分にのみ、あるいは基盤粒子にのみドーブする方法も選べる。

【0034】本発明の配位金属錯体または金属イオンをハロゲン化銀粒子にドーブする場合には、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、またはハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物イオンを含む溶液中あるいはそれ以外の溶液中に添加してから粒子形成反応溶液に添加するのが好ましい。さらに種々の添加方法を組み合わせてもよい。本発明の配位金属錯体または金属イオンをハロゲン化銀粒子にドーブする場合、粒子内部に均一に存在させてもよいし、特開平4-208936号、特開平2-125245号、特開平3-188437号に開示されているように、粒子表面相により高濃度のドーブさせてもよい。また、米国特許第5,252,451号および5,256,530号に開示されているように、ドーブさせた微粒子で物理熱成して粒子表面相を改質してもよい。このように、ドーブさせた微粒子を調製し、その微粒子を添加し物理熱成をすることによりハロゲン化銀粒子にドーブさせる方法も好ましい。さらに、上記ドーブ方法を組み合わせて用いてもよい。

【0035】本発明の要件を満足する配位金属錯体または金属イオンは、遷移金属ドーピングに際して、従来から用いられてきたのと同様の銀1モル当たりの濃度で、ハロゲン化銀粒子に含有させることができる。これに関しては、極めて広範囲の濃度が知られており、特開昭51-107129号に開示されている銀1モル当たり10⁻¹⁰モルの低濃度から、米国特許3,687,676号および同3,690,891号各明細書に開示されている銀1モル当たり10⁻³モルの高濃度の範囲で使用される。有効な濃度は、粒子のハロゲン化物含量、選択される配位金属錯体または金属イオン、その酸化状態、配位子がある場合にはその種類および、所望の写真効果により大きく異なる。

【0036】本発明で用いられる配位金属錯体または金属イオンを添加するときの反応液中の水素イオン濃度は、特に制限はないがpH3以上が好ましい。

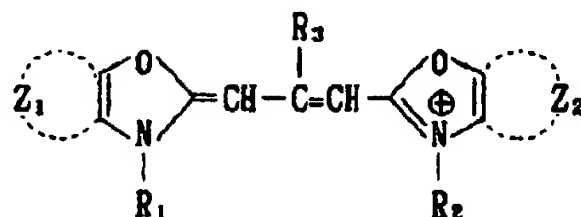
【0037】本研究の配位金属錯体または金属イオンのハロゲン化銀粒子中のドーブ量およびドーブ率は、ドーブされた配位金属錯体または金属イオンの金属イオンについて原子吸光法、ICP法(Inductively Coupled Plasma Spectrometry; 誘導結合高周波プラズマ分光分析法)およびICPMS法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; 誘導結合プラズマ質量分析法)等を用いることにより定量することができる。

【0038】本発明の配位金属錯体または金属イオンの具体的な例としては、「コンプリヘンシブ・コーディネ

ーション・ケミストリー("Comprehensive Coordination Chemistry")」(Pergamon Press(1987))に記載されているものが挙げられる。

【0039】また金属錯体をアスペクト比の高く、厚みの薄い平板粒子にドーブする方法としてはEP0701165A、特開平8-101472、特開平8-101

一般式(1)

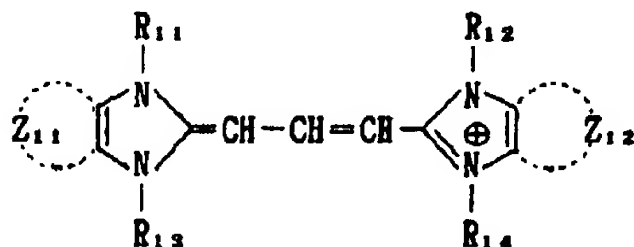


(X)_n

【0042】式中、R₁ はスルホアルキル基又はカルボキシアルキル基を表わし、R₂ はアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表わす。R₃ はアルキル基を表す。Xは、分子の電荷を中和するに必要な対イオンを表わし、nは中和に必要な数を表わす。但し、分子内塩を形成するときはnは0である。Z₁ 及びZ₂ は各々置換基を有してもよい、ベンゼン環又はナフト環を完成するのに必要な非金属原子群を表す。

【0043】上記式中のR₂ は炭素数1~4のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など)、置換アルキル基(例えばハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基など置換した炭素数1~4のアルキル基)炭素数2~4のアルケニル基(例えばアリル基、2-ブテニル基など)又は炭素数6~10のアリール基(例えばフェニル)を表す。R₁ は、スルホアルキル基又はカルボキシアルキル基を表す。スルホアルキル基としては、炭素数2~4のものが好ましく例えば2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、2-[3-スルホプロポキシ]エチル基、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル基、3-スルホプロポキシエトキシエチル基な

一般式(2)



(X₁)_{n1}

【0047】式中、R₁₁ないしR₁₄は各々アルキル基を表わし、X₁ は分子の電荷を中和するに必要なイオンを表わし、n₁ は中和に必要な数を表わす。但し、分子内塩を形成するときはn₁ は0である。Z₁₁ 及びZ₁₂ は各々ベンゼン環又はナフト環を完成するのに必要な非金属原子群を表す。上記式中のR₁₁ないしR₁₄は炭素数1~4のアルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル)、総炭素数1~5の置換アルキル基(例えばヒド

474等に記載の調整方法を参考にすることが出来る。

【0040】次に一般式(1)、(2)の化合物について詳しく説明する。

【0041】

【化11】

どがあげられる。

【0044】カルボキシアルキル基としては、炭素数2~5のものが好ましく、例えば2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、4-カルボキシブチル基、カルボキシメチル基が挙げられる。R₃ は炭素数1~2のアルキル基で、メチル基、エチル基が好ましい。Xはアニオンで例えばハロゲン原子(I、Br、Clなど)があげられる。Z₁ 及びZ₂ は縮合環で置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフトレン環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、置換基(例えばハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、トリフルオロメチル基、アルコキシカルボニル基、アシル基など)が置換していてもよい。

【0045】nは1又は2を表わし、色素が分子内塩を形成する場合にはnは1である。尚、R₁ のスルホアルキル基又はカルボキシアルキル基は、それぞれアルカリ金属原子(例えばNa、Kなど)或いはアンモニウムにて塩を形成していてもよい。

【0046】

【化12】

ロキシアルキル、アルコキシアルキル、ハロゲン化アルキル、アルコキシカルボニルアルキル、アシルオキシアルキル、カルボキシアルキル、スルホアルキル、アルコキシアルキルなど。具体的には、ヒドロキシエチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-クロロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、メトキシカルボニルメチル、2-メトキシカルボニルエチル、2-アセチルオキ

シエチル、3-アセチルオキシエチル、カルボキシエチル、カルボキシプロピル、スルホエチル、スルホプロピル、スルホブチルなど)を表す。なお、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基はアルカリ金属(例えばNa、K)塩、アンモニウム塩の形の塩を形成していてもよい。

【0048】 Z_{11} 、 Z_{12} は、ベンゼン環、又はナフタレン環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、置換基を有してもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子(Cl、Br、F)、トリフルオロメチル基、或いは-COOR基(Rは水素原子、炭素数1~5のアルキル基で例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、アリール基(例えばフェニル基)、シアノ基があげられる。

【0049】 X_1 及び n_1 はそれぞれ一般式(1)のX及びnと同義を表す。一般式(1)の化合物の好ましい添加量は、ハロゲン化銀1モルあたり 10^{-4} モル~ 10^{-2} モルであり、好ましくは 3×10^{-4} ~ 3×10^{-3} モルである。

【0050】一般式(2)の化合物の使用量は、一般式(1)の化合物の使用量に対し $1/2000$ ~ $1/20$ モルが好ましいが、特に $1/1000$ ~ $1/50$ モルが好ましい。これは、量が多すぎると固有減感と呼ばれる色素による減感を起こすためと、例えば医療用のX-線感材に用いた場合等にセーフライト下におけるカブリが増大しやすくなるためである。

【0051】又、これらの色素の添加方法は、粒子形成、化学増感工程ならびに塗布時のいずれでも良くいっしょに添加してもよいし、別々に添加しても良い。特に増感色素をハロゲン化銀乳剤粒子形成中に添加する方法としては米国特許4,225,666号、同4,82

8,972号、特開昭61-103,149号を参考にすることができる。また、増感色素をハロゲン化銀乳剤の脱塩工程において添加する方法としては欧州特許291,339-A号、特開昭64-52,137号を参考にすることができる。また、増感色素を化学増感工程において添加する方法は特開昭59-48,756号を参考にすることができる。本発明においては、セレン増感剤、硫黄増感剤、金増感剤等の化学増感剤が添加される前に本発明の増感色素を乳剤中に添加することが最も好ましく、エピタキシャル形成前に添加されることが特に好ましい。また分割し様々な位置で添加することも好ましい。

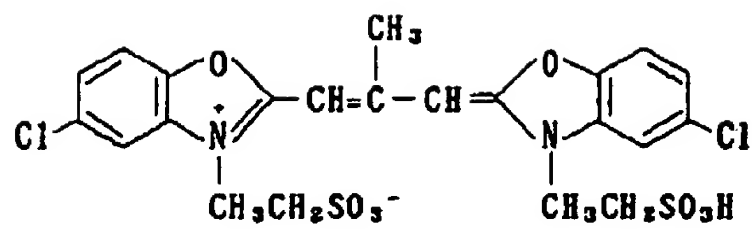
【0052】増感色素の添加する形態としては、水やメタノール等の溶媒に溶かしてもよいが、好ましくは特公昭61-45217記載の方法などにより実質的に有機溶剤および/または界面活性剤が存在しない条件で、水系中で機械的に $1\mu m$ 以下の微粒子に粉碎し分散させた増感色素の分散物を用いてもよい。

【0053】本発明において一般式(1)の化合物と一般式(2)の化合物は、同時期に該乳剤に添加することが好ましく、特に化学増感開始前に添加することが好ましい。化学増感開始前とは、セレン増感剤、硫黄増感剤、金増感剤等の化学増感剤が添加される前をさす。したがって粒子形成中、脱塩水洗、分散工程において添加しても良い。一般式(1)の化合物の分子量は680以下が好ましいが、特に好ましくは、650以下である。以下に本発明の一般式(1)、(2)の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

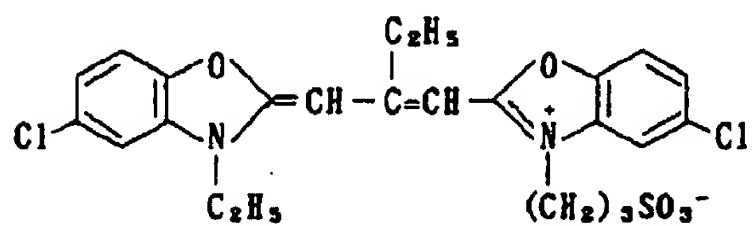
【0054】

【化13】

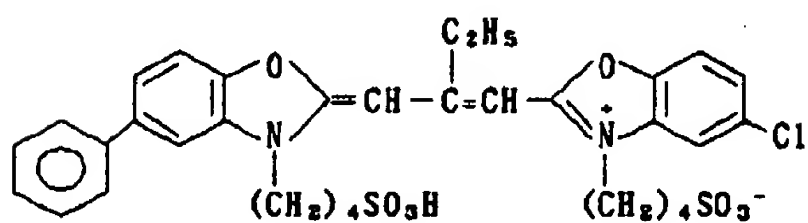
1-1



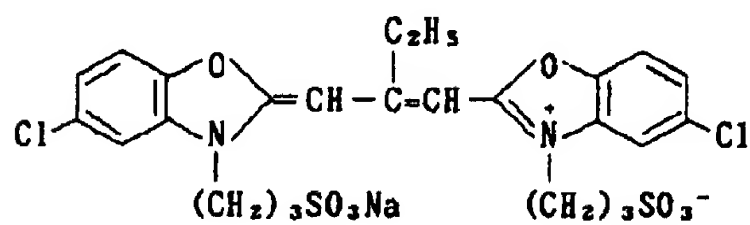
1-2



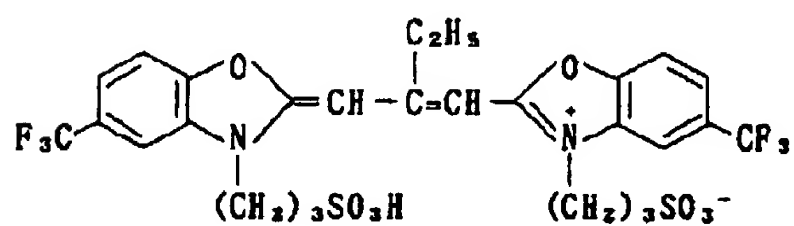
1-3



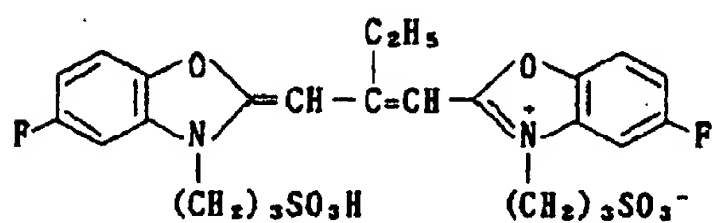
1-4



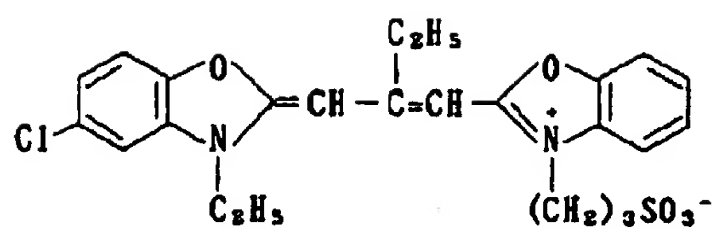
1-5



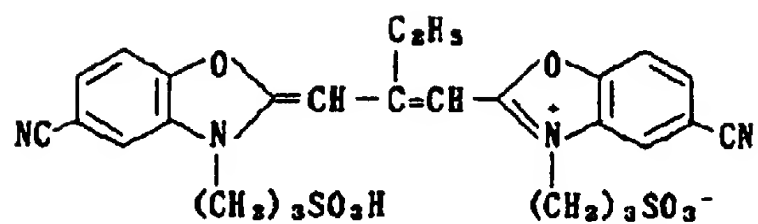
1-6



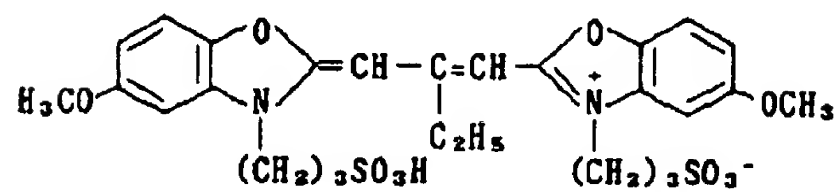
1-7



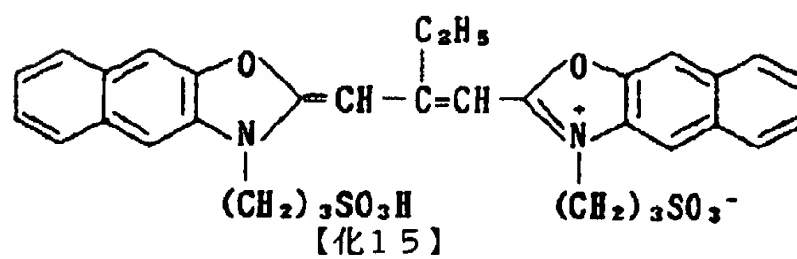
1-8



1-9

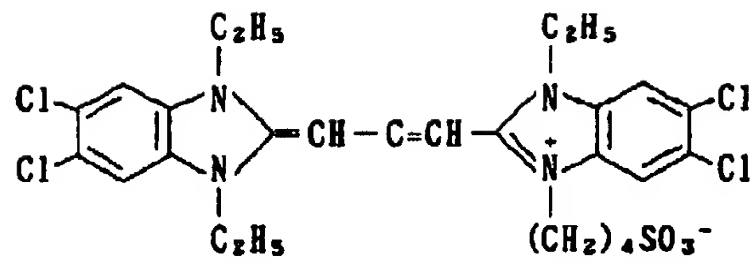


1-10

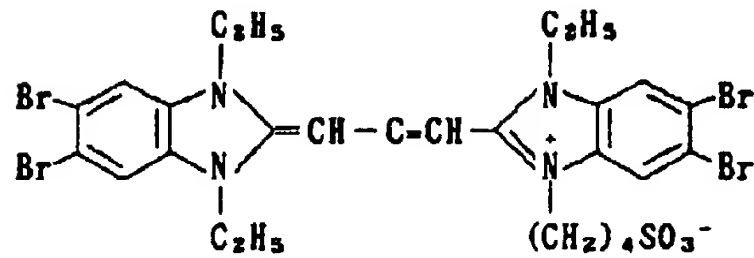


【0056】

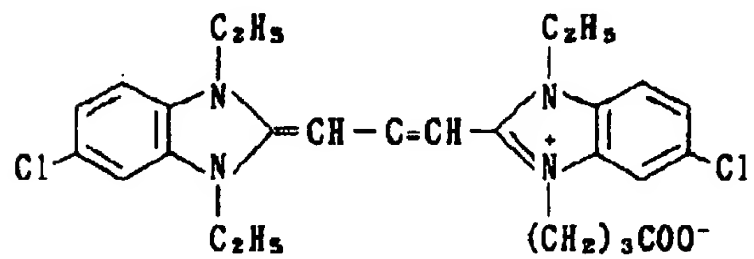
2-1



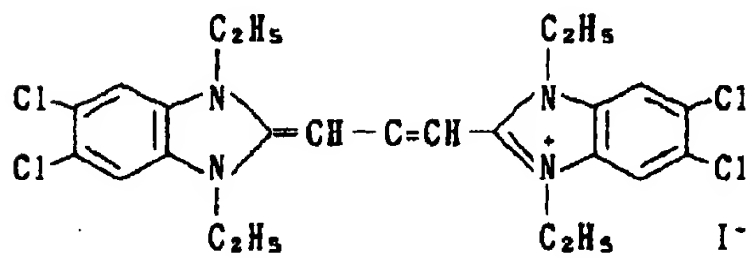
2-2



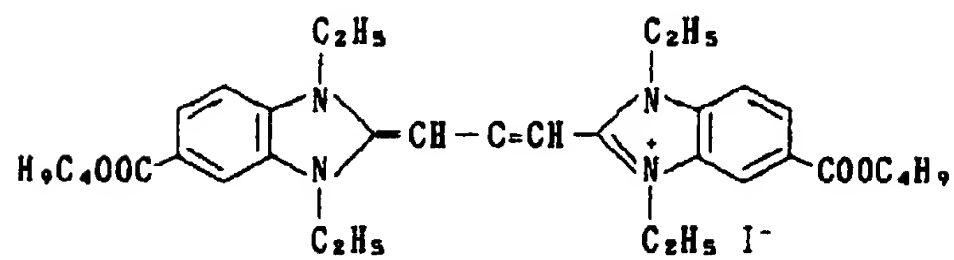
2-3



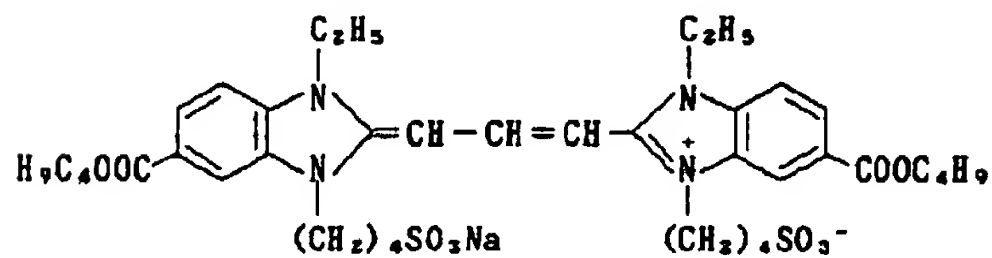
2-4



2-5



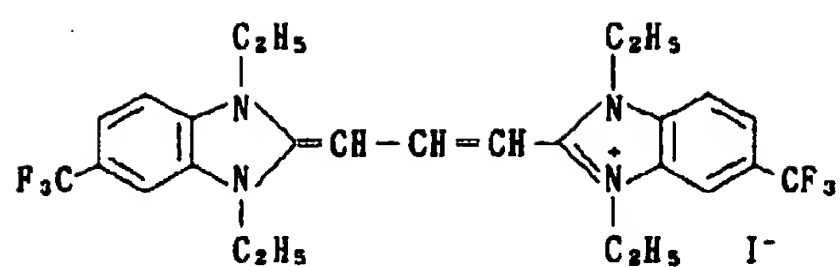
2-6



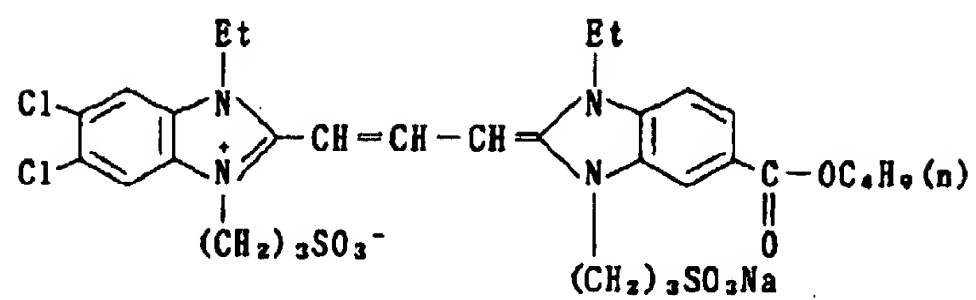
【0057】

【化16】

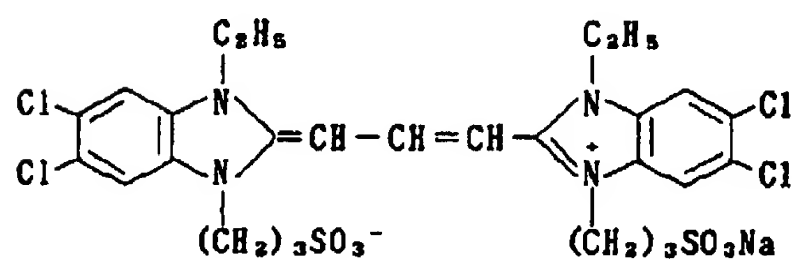
2-7



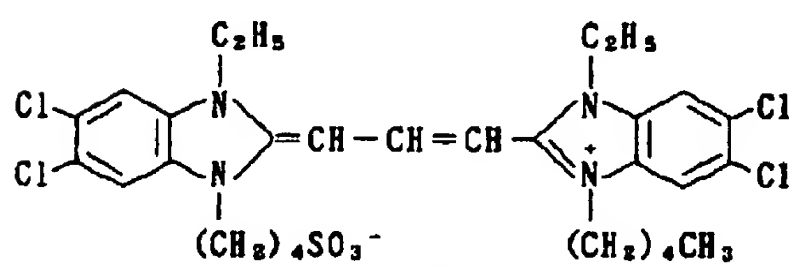
2-8



2-9



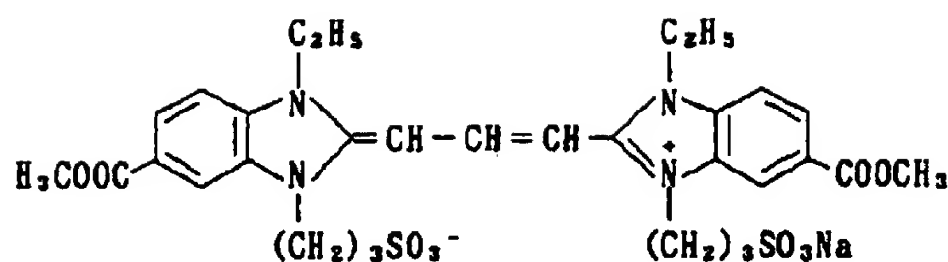
2-10



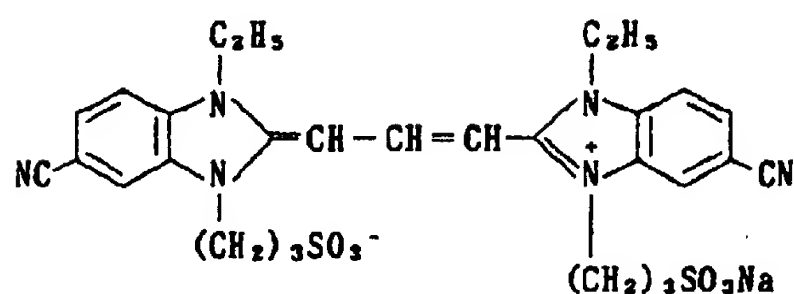
【0058】

【化17】

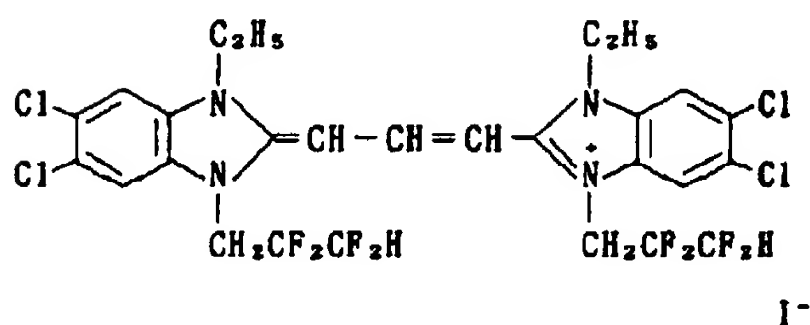
2-11



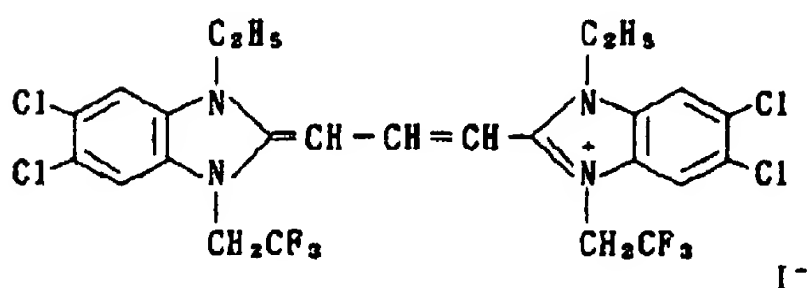
2-12



2-13



2-14



【0059】一般式(3)の化合物については、例えば特開昭52-69613に詳しく述べられている。

【0060】一般式(3)で表わされる化合物の具体例を以下に示すが、これに限られるものではない。

3-1 3-プロパルギルベンゾチアゾリウムブロマイド

3-2 5,6-ジメチル-3-プロパルギルベンゾチアゾリウムブロマイド

3-3 5-メトキシ-6-メチル-3-プロパルギルベンゾチアゾリウムブロマイド

3-4 2-メチル-3-プロパルギルベンゾチアゾリウムブロマイド

3-5 5-クロロ-2-メチル-3-プロパルギルベ

ンゾチアゾリウムブロマイド

3-6 2-メチル-6-メトキシ-3-プロパルギルベンゾチアゾリウムブロマイド

3-7 2-メチル-3-プロパルギルナフト〔1,2-d〕チアゾリウムブロマイド

3-8 2-メチルチオ-3-プロパルギルベンゾチアゾリウムブロマイド

3-9 2-メチル-3-プロパルギル-5-プロパルギルオキシベンゾチアゾリウムブロマイド

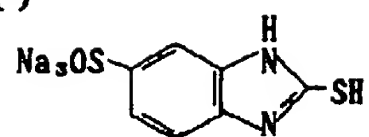
3-10 1,4-ビス(3-プロパルギルベンゾチアゾリウム-2)ブタンジブロマイド

3-11 2-エチル-3-プロパルギルベンゾチアゾリウムブロマイド

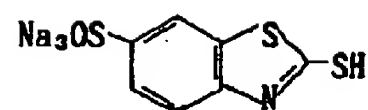
3-12 3-メチル-2-プロパルギルオキシメチルベンゾチアゾリウムヨード
3-13 3-プロピル-2-プロパルギルオキシメチルベンゾチアゾリウムクロライド
3-14 2, 3-ジメチル-5-プロパルギルオキシベンゾチアゾリウムヨード
3-15 アンヒドロ-2-メチル-5-プロパルギルオキシ-3-スルホプロピルベンゾチアリウムブロマイド
3-16 2-メチル-5-プロパルギルオキシ-3-プロピルベンゾチアリウムクロライド
3-17 2-メチル-6- α -ナフチルメトキシ-1-プロパルギルキノリニウムブロマイド
3-18 2, 6-ジメチル-3-プロパルギルベンゾチアゾリウムブロマイド
3-19 5, 6-ジクロロ-1-エチル-2-メチル-3-プロパルギルベンズイミダゾリウムブロマイド
3-20 2-プロピル-3-プロパルギルベンゾチアゾリウムブロマイド
3-21 3-(3-ブチニル)ベンゾチアゾリウムチオシアネート
3-22 2, 4-ジメチル-3-プロパルギルチアゾリウムブロマイド
3-23 2-メトキシ-4-メチル-3-プロパルギルチアゾリウムブロマイド
3-24 2-メチル-3-プロパルギルチアゾリニウムヨード
3-25 2, 4-ジメチル-3-プロパルギルオキサゾリウムヨード
3-26 2, 5-メチル-4-カルボメトキシ-3-プロパルギルオキサゾリウムヨード
3-27 2-メチル-4-フェニル-3-プロパルギルオキサゾリウムヨード
3-28 2-メチル-4, 5-ジフェニル-3-プロパルギルオキサゾリウムヨード

3-29 2-メチル-5-フェニル-3-プロパルギルベンズオキサゾリウムブロマイド
3-30 2-メチル-5-トリフルオロメチル-3-プロパルギルベンズオキサゾリウムブロマイド
3-31 2-メチル-5-クロロ-3-プロパルギルベンズオキサゾリウムブロマイド
3-32 2, 3, 3-トリメチル-1-プロパルギルインドレニニウムクロライド
3-33 2-メチル-1-プロパルギルピリジニウムクロライド
3-34 2-メチル-3-プロパルギルベンゾセレナゾリウムブロマイド
3-35 2-プロパルギルオキシメチル-3-メチルベンゾセレナゾリウムブロマイド
3-36 2-メチル-3-プロパルギル-5-プロパルギルオキシベンゾセレナゾリウムブロマイド
3-37 5-メチル-1-プロパルギルテトラゾリウムブロマイド
3-38 Nメチルベンゾチアゾリウムヨード
【0061】これらの化合物の添加時期については、特に限定されるものではないが、一般には化学増感工程及びそれ以降に添加するものである。又、塗布時に他層に添加しても良い。又、その好ましい添加量は、ハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-6} モル以上であり、より好ましくは 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下が好ましい。
【0062】本発明で述べるところの一般式(4)で表わされる水溶性メルカプト化合物の使用法や化合物例については、例えば特開昭57-14836、同59-71047、同60-101530に詳しく述べられている。その好ましい化合物例について以下に記すが、本発明はこれに限定されるものではない。
【0063】
【化18】

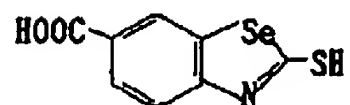
(4-1)



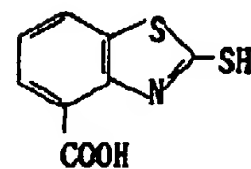
(4-2)



(4-3)



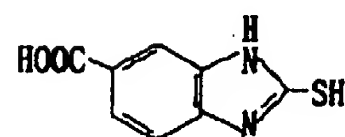
(4-4)



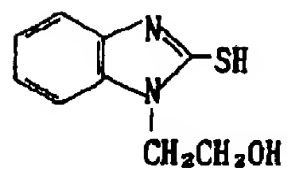
(4-5)



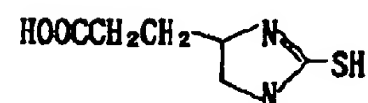
(4-6)



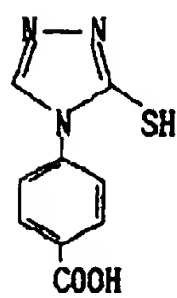
(4-7)



(4-8)



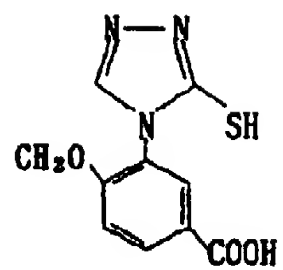
(4-9)



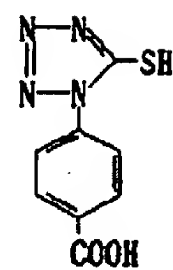
【0064】

【化19】

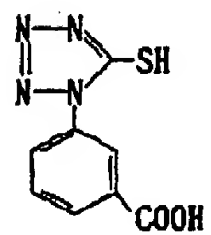
(4-10)



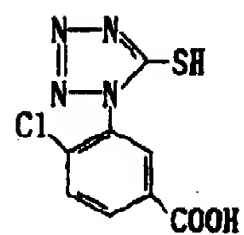
(4-11)



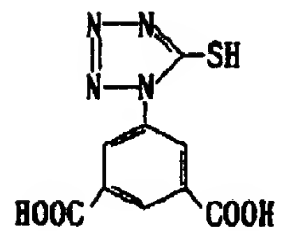
(4-12)



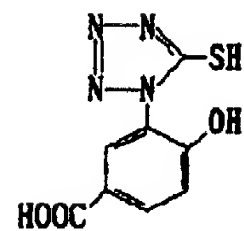
(4-13)



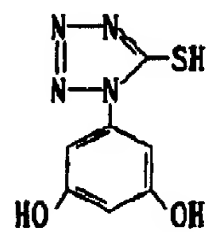
(4-14)



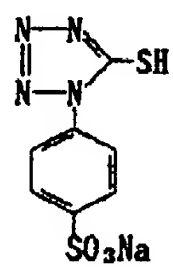
(4-15)



(4-16)



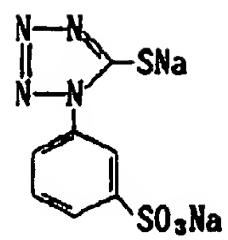
(4-17)



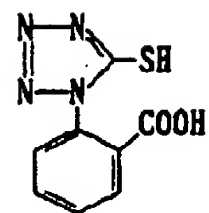
【0065】

【化20】

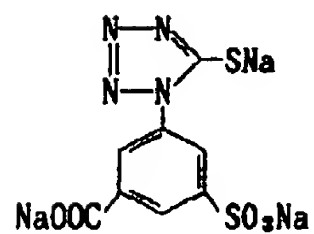
(4-18)



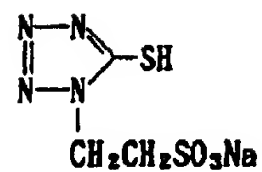
(4-19)



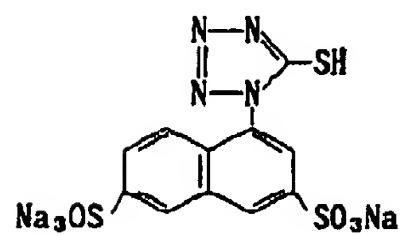
(4-20)



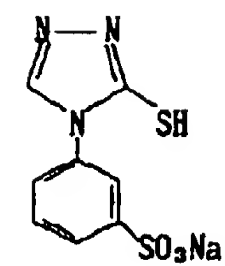
(4-21)



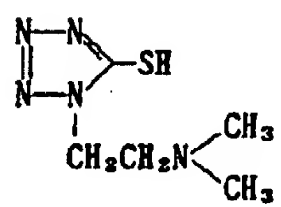
(4-22)



(4-23)

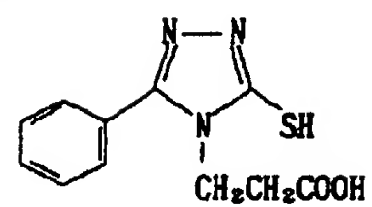


(4-24)



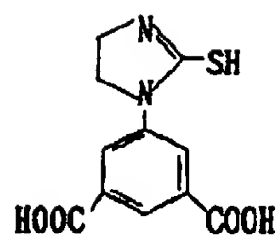
【0066】

(4-25)

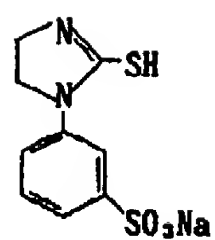


【化21】

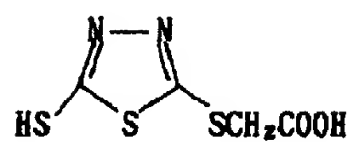
(4-26)



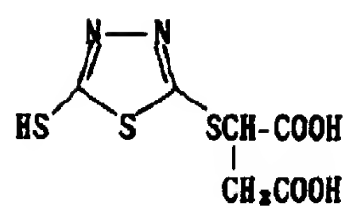
(4-27)



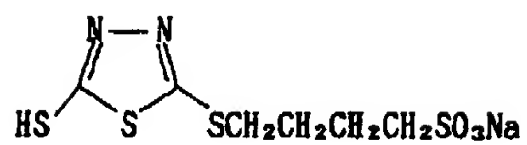
(4-28)



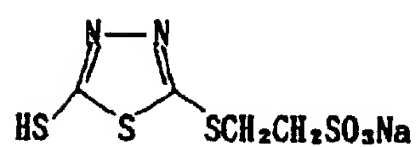
(4-29)



(4-30)



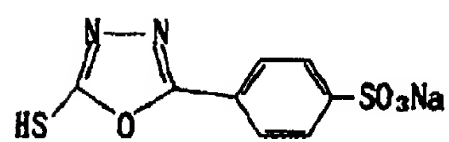
(4-31)



(4-32)



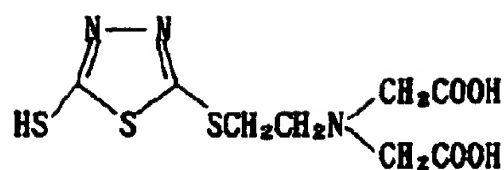
(4-33)



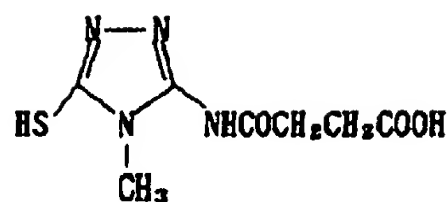
【0067】

【化22】

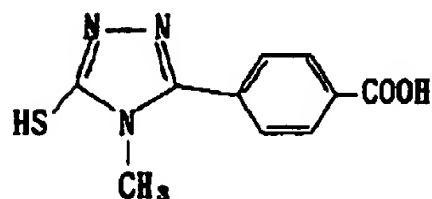
(4-34)



(4-35)



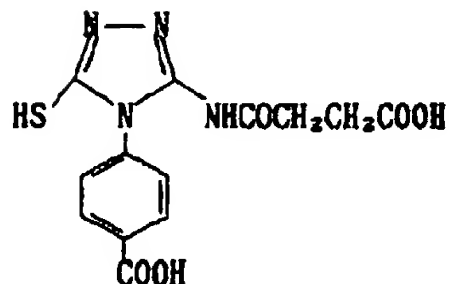
(4-36)



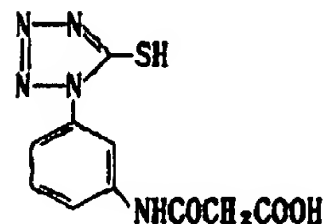
(4-37)



(4-38)

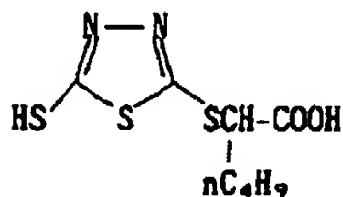


(4-39)



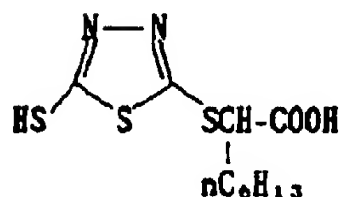
【0068】

(4-40)

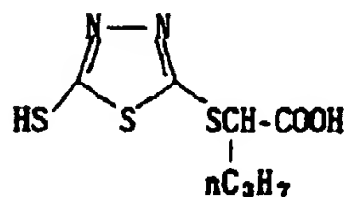


【化23】

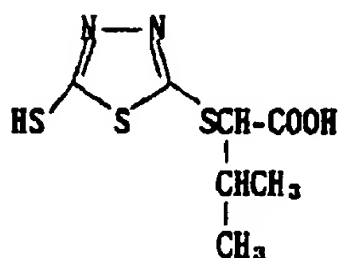
(4-41)



(4-42)



(4-43)



【0069】これらの化合物の好ましい添加方法は、特に限定されるものではないが、塗布液調整時に添加する方法がある。又、これは他層に添加しても良い。又は、その好ましい添加量は、ハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-6} モル以上であり、より好ましくは 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。

【0070】本発明に用いられる写真乳剤には感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止しあるいは写真性能を安定化させる目的で、一般式

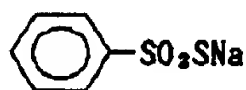
(4)で表される水溶性メルカプト化合物の他に、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類たとえばベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンズトリアゾール類、メルカプトテトラゾール

類(特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール)など;メルカプトピリミジン類;アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類(特に4-ヒドロキシ置換(1, 3, 3a, 7)テトラアザインデン類)、ペンタアザインデン類など;ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。例えば米国特許3, 954, 474号、同3, 982, 947号、特公昭52-28, 660号に記載されたものを用



【0073】

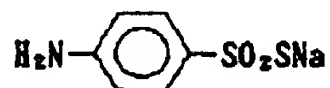
(5-12)



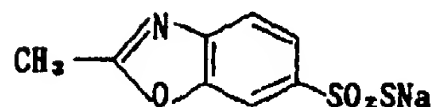
(5-14)



(5-16)



(5-18)



【0074】

【化26】

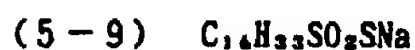
いることができる。

【0071】本発明で述べるところのチオスルホン酸化合物の好ましい使用例等に関しては、例えば特開平2-191938等に詳しく述べられている通りである。本発明に好ましく用いられる一般式(5)、(6)、(7)のチオスルホン酸化合物の具体例を以下に示す。

好ましい化合物例

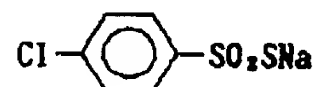
【0072】

【化24】

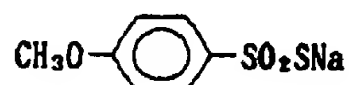


【化25】

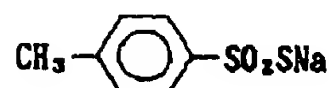
(5-13)



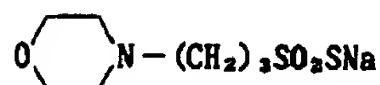
(5-15)

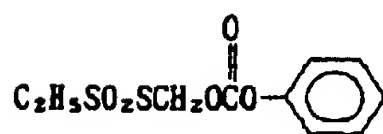
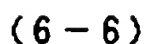
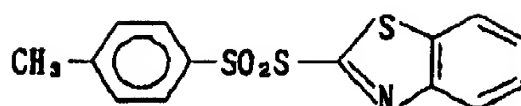
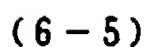
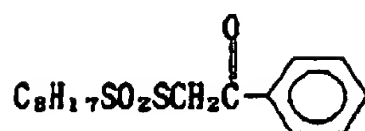
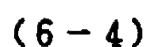
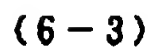


(5-17)



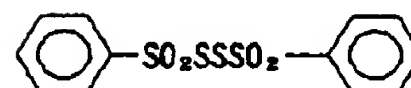
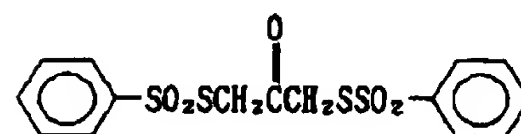
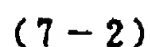
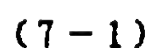
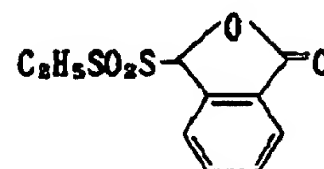
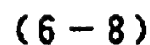
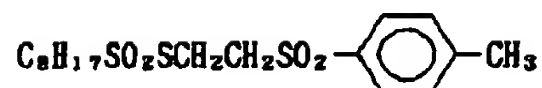
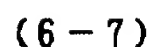
(5-19)





【0075】

【化27】

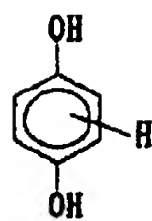


【0076】これらの化合物は、粒子形成中に添加しても良いし、化学増感時に添加しても良い。又、塗布液に塗布時に添加しても良いし、となりの層に添加しても良い。これらの化合物の好ましい添加量は、ハロゲン化銀1モルに対して 1×10^{-6} モル以上 1×10^{-1} モル以下でありより好ましくは 1×10^{-6} モル以上 1×10^{-3} モル以下である。

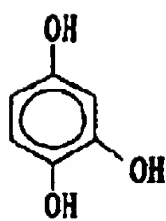
【0077】本発明で述べるところの一般式(8)で示されるハイドロキノン類については、例えば特開昭64-72141号や特開平4-155330号等に詳しく述べられている。本発明に好ましく用いられる化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0078】

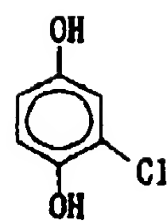
【化28】



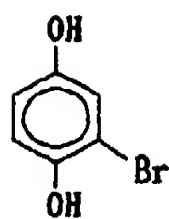
8-1



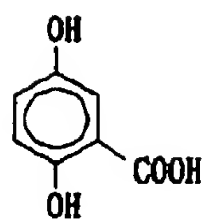
8-2



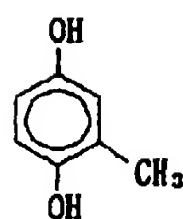
8-3



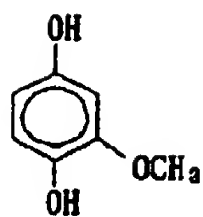
8-4



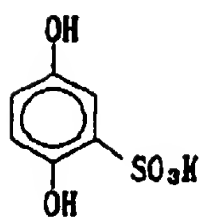
8-5



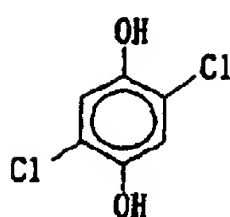
8-6



8-7



8-8

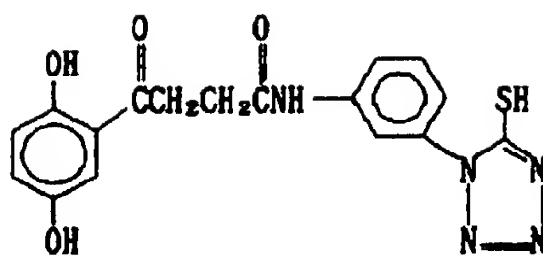


8-9

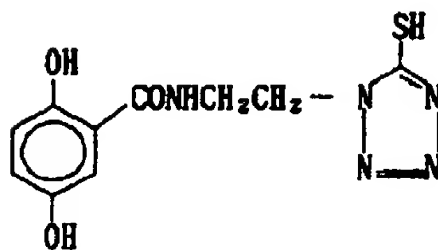
【0079】

【化29】

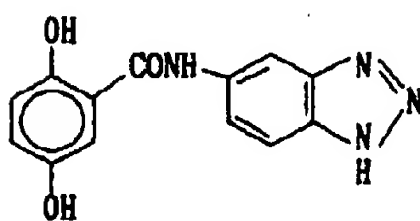
8-10



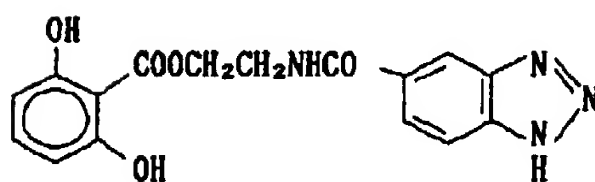
8-11



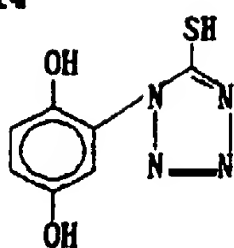
8-12



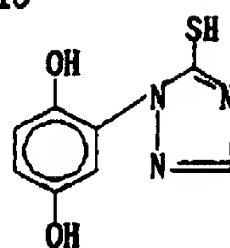
8-13



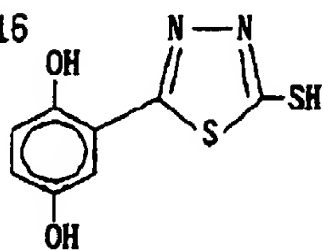
8-14



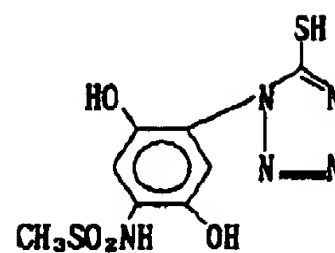
8-15



8-16



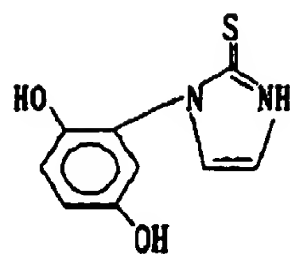
8-17



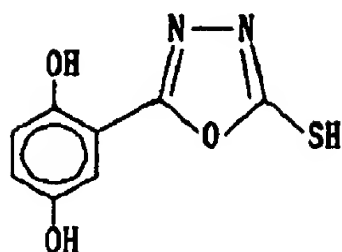
【0080】

【化30】

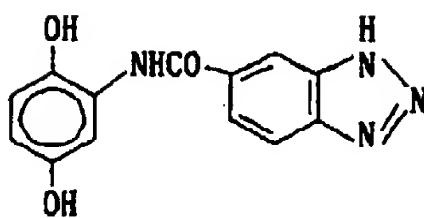
8-18



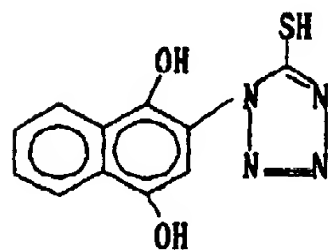
8-19



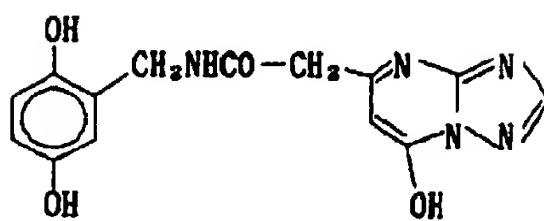
8-20



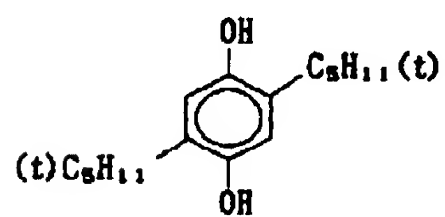
8-21



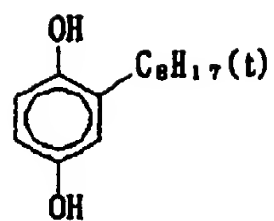
8-22



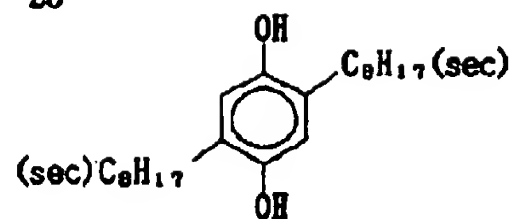
8-23



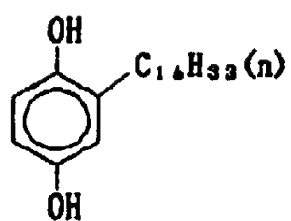
8-24



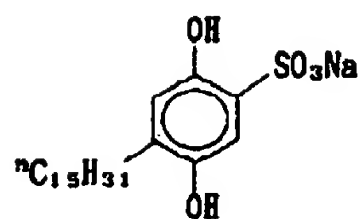
8-25



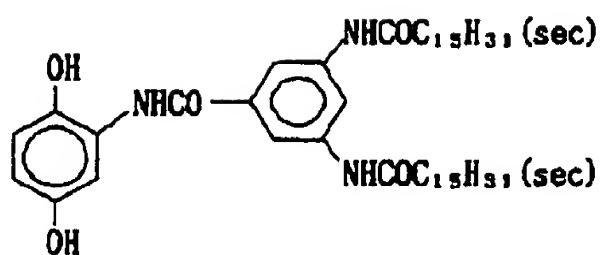
8-26



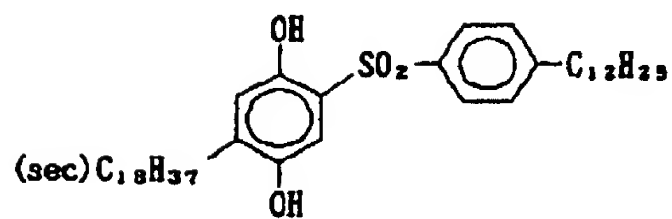
8-27



8-28



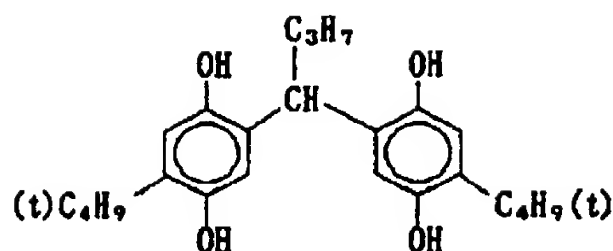
8-29



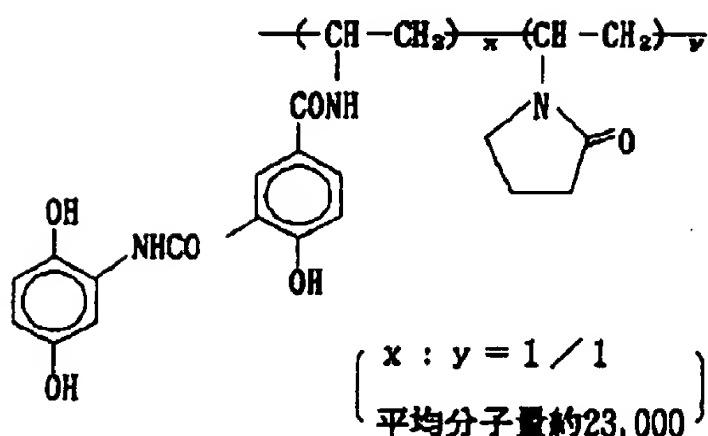
【0082】

【化32】

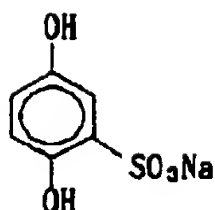
8-30



8-31



8-32



【0083】これらの化合物の好ましい添加時期は、特に制限されるものではないが、通常塗布時に塗布液中に添加される場合がある。又、保護層の塗布液に添加しても良い。好ましい添加量は、ハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-4} モル以上である。

【0084】本発明の乳剤はセレン増感されることが好ましい。ここでセレン増感とは、従来公知の方法にて実施される。すなわち、通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物を添加して、高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行なわれる。特公昭44-15748号に記載の不安定セレン増感剤を用いるセレン増感が好ましく用いられる。具体的な不安定セレン増感剤としては、アリルイソセレンシアネートの如き脂肪族イソセレンシアネート類、セレン尿素類、セレンケトン類、セレンアミド類、セレンカルボン酸類およびエステル類、セレンフォスフェート類がある。特に好ましい不安定セレン化合物は以下に示される。

【0085】I. コロイド状金属セレン

II. 有機セレン化合物（セレン原子が共有結合により有機化合物の炭素原子に2重結合しているもの）

a イソセレンシアネート類

例えば、アリルイソセレンシアネートの如き脂肪族イソセレンシアネート

b セレン尿素類（エノール型を含む）

例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル・オクチル、ジオクチル、テトラメチル、N-(β-カルボキシエチル)-N', N'-ジメチル、N, N-ジメチル、ジエチル、ジメチル等の脂肪族セレン尿素；フェニル、トリル等の芳香族基を1個又はそれ以上もつ芳香族セレン尿素；ピリジル、ベンゾチアゾリル等の複素環式基をもつ複素環式セレン尿素

c セレンケトン類

例えば、セレンアセトン、セレンアセトフェノン、アルキル基が $>C=Se$ に結合したセレンケトン、セレンベンゾフェノン等

d セレノアミド類

例えば、セレノアセトアミド等

e セレノカルボン酸およびエステル類

例えば、2-セレノプロピオン酸、3-セレノ酪酸、メチル-3-セレノブチレート等

III. その他

a セレナイド類

例えば、ジエチルセレナイド、ジエチルジセレナイド、トリフェニルフォスフィンセレナイド等

b セレノフォスフェート類

例えば、トリ-n-ブチルセレノフォスフェート、トリ-n-ブチルセレノフォスフェート等

【0086】不安定型セレン化合物の好ましい類型を上
に述べたがこれらは限定的なものではない。当業技術者
には写真乳剤の増感剤としての不安定型セレン化合物と
いえば、セレンが不安定である限りに於て該化合物の構
造はさして重要なものではなく、セレン増感剤分子の有
機部分はセレンを担持し、それを不安定な形で乳剤中に

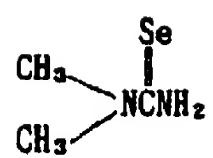
存在せしめる以外何らかの役割をもたぬことが一般に理
解されている。本発明に於いては、かかる広範な概念の
不安定セレン化合物が有利に用いられる。特公昭46-
4553号、特公昭52-34492号および特公昭5
2-34491号に記載の非不安定型セレン増感剤を用
いるセレン増感も用いられる。非不安定型セレン化合物
には例えば亜セレン酸、セレノシアン化カリ、セレナゾ
ール類、セレナゾール類の4級アンモニウム塩、ジアリ
ールセレニド、ジアリールジセレニド、2-チオセレナ
ゾリジンジオン、2-セレノオキゾリジンチオンおよび
これらの誘導体等が含まれる。特公昭52-38408
号に記載の非不安定型セレン増感剤、チオセレナゾリジ
ンジオン化合物も有効である。

【0087】以下に好ましいセレン増感剤の具体例を
示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0088】

【化33】

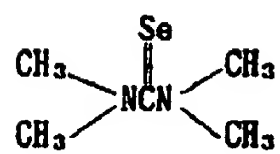
1.



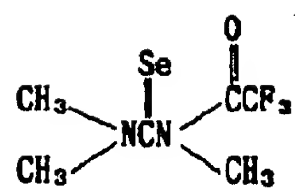
2.



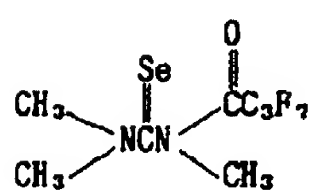
3.



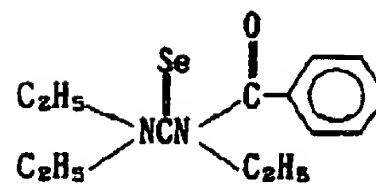
4.



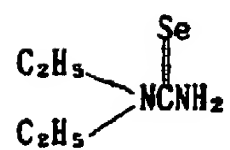
5.



6.



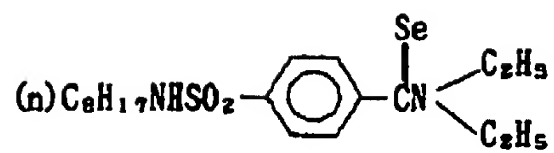
7.



【0089】

【化34】

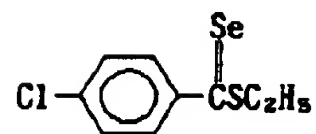
8.



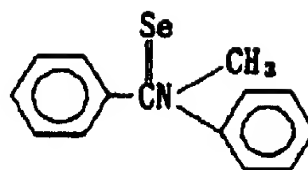
9.



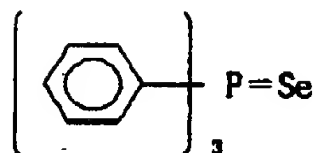
10.



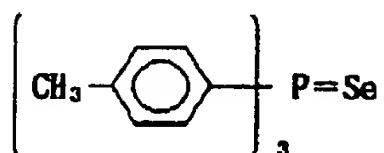
11.



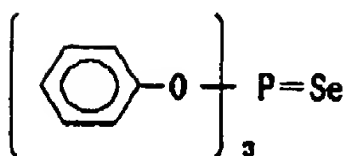
12.



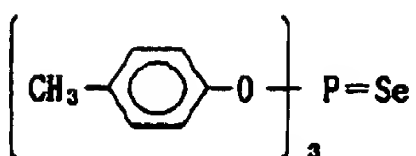
13.



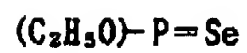
14.



15.



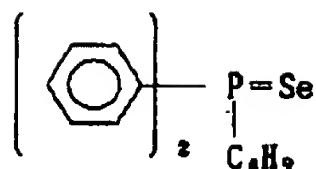
16.



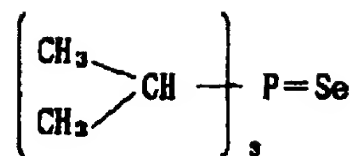
【0090】

【化35】

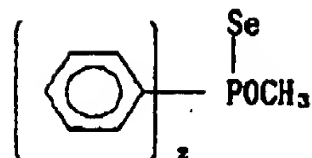
17.



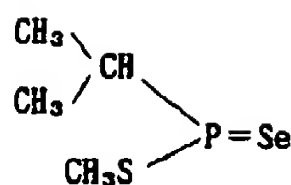
18.



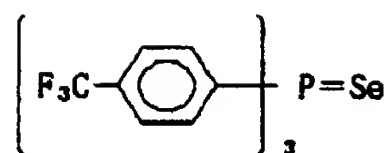
19.



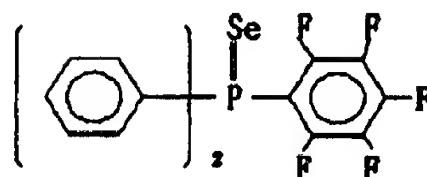
20.



21.



22.



【0091】これらのセレン増感剤は水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解し化学増感時に添加される。好ましくは化学増感開始前に添加される。使用されるセレン増感剤は1種に限られず上記セレン増感剤の2種以上を併用して用いることができる。不安定セレン化合物と非不安定セレン化合物の併用は好ましい。本発明に使用されるセレン増感剤の添加量は、用いるセレン増感剤の活性度、ハロゲン化銀の種類や大きさ、熟成の温度および時間などにより異なるが、好ましくはハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-8} モル以上である。より好ましくは 1×10^{-7} モル以上 1×10^{-5} モル以下である。セレン増感剤を用いた場合の化学熟成の温度は好ましくは 45°C 以上である。より好ましくは 50°C 以上、 80°C 以下である。pAgおよびpHは任意である。例えばpHは4から9までの広い範囲で本発明の効果は得られる。

【0092】化学増感は、ハロゲン化銀溶剤の存在下で行うことにより、より効果的である。本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第3,271,157号、同第3,531,289号、同第3,574,628号、特開昭54-1019号、同54-158917号等に記載された(a)有機チオエー

テル類、特開昭53-82408号、同55-77737号、同55-2982号等に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号に記載された(d)イミダゾール類、(e)亜硫酸塩、(f)チオシアネート等が挙げられる。特に好ましい溶剤としては、チオシアネートおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい量はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。

【0093】本発明のハロゲン化銀写真乳剤は、化学増感において金増感を併用することによりさらに高感度、低かぶりを達成することができる。必要によりさらにイオウ増感を併用することが好ましい。イオウ増感は、通常、イオウ増感剤を添加して、高温、好ましくは 40°C 以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行なわれる。また、金増感は、通常、金増感剤を添加して、高温、好ましくは 40°C 以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行なわれる。

【0094】上記のイオウ増感には硫黄増感剤として公

知のものを用いることができる。例えばチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソチシアネート、シスチン、p-トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他米国特許第1,574,944号、同第2,410,689号、同第2,278,947号、同第2,728,668号、同第3,501,313号、同第3,656,955号各明細書、ドイツ特許1,422,869号、特公昭56-24937号、特開昭55-45016号公報等に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるのに十分な量でよい。この量は、pH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、ハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-7} モル以上、 5×10^{-5} モル以下が好ましい。

【0095】上記の金増感の金増感剤としては金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールドなどが挙げられる。金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-7} モル以上 5×10^{-5} モル以下が好ましい。

【0096】化学熟成に際して、ハロゲン化銀溶剤およびセレン増感剤またはテルル増感剤と併用する金増感剤等の添加の時期および順位については特に制限を設ける必要はなく、例えば化学熟成の初期（好ましくは）または化学熟成進行中に上記化合物を同時に、あるいは添加時点を異にして添加することができる。また添加に際しては、上記の化合物を水または水と混合し得る有機溶媒、例えばメタノール、エタノール、アセトン等の単液あるいは混合液に溶解せしめて添加させればよい。

【0097】本発明に用いられる還元増感の方法は、いわゆる還元増感剤としてアスコルビン酸、2酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第1スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物を用いて還元増感することができる。また、乳剤のpHを7以上又はpAgを8.3以下に保持し、熟成することにより還元増感することができる。又、粒子形成中に銀イオンのシングリアディション部分を導入することにより還元増感することができる。しかしながら、粒子形成・結晶成長への影響を少なくし、かつ制御された還元増感を行なう上から、アスコルビン酸ならびにその誘導体、又は2酸化チオ尿素を用いて還元増感することが好ましい。用いる還元増感剤の量は、還元剤種によって異なるが 10^{-7} モルから 10^{-2} モル/モルAg量が好ましく用いられる。還元増感は、

粒子形成中のいかなるところで行なっても良く、粒子形成後も化学増感前であるならば、いつ行っても良い。

【0098】本発明では、テルル増感も好ましく用いることができる。テルル増感剤としては、米国特許第1,623,499号、同3,320,069号、同3,772,031号、英国特許第235,211号、同1,121,496号、同1,295,462号、同1,396,696号、カナダ特許第800,958号、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション(J.Chem.Soc.Chem.Comm.)635(1980)、ibid 1102(1979)、ibid 645(1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・パーキン・トランザクション(J.Chem.Soc.Perkin Trans.)1,219(198)等に記載の化合物を用いることが好ましい。

【0099】具体的なテルル増感剤としては、コロイド状テルル、テルロ尿素類（例えばアリルテルロ尿素、N,N-ジメチルテルロ尿素、テトラメチルテルロ尿素、N-カルボキシエチル-N',N'-ジメチルテルロ尿素、N,N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N,N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素）、イソテルロシアナート類（例えばアリルイソテルロシアナート）、テルロケトン類（例えばテルロアセトン、テルロアセトフェノン）、テルロアミド類（例えばテルロアセトアミド、N,N-ジメチルテルロベンズアミド）、テルロヒドラジド（例えばN,N',N'-トリメチルテルロベンズヒドラジド）、テルロエステル（例えばヒープチル-ヒープキシルテルロエステル）、ホスフィンテルリド類（例えばトリブチルホスフィンテルリド、トリシクロヘキシルホスフィンテルリド、トリイソプロピルホスフィンテルリド、ブチルフェニルホスフィンテルリド）、他のテルル化合物（例えば英国特許第1,295,462号記載の負電荷のテルライドイオン含有ゼラチン、ポタシウムテルリド、ポタシウムテルロシアナート、テルロペンタチオネートナトリウム塩、アリルテルロシアネート）等があげられる。

【0100】これらの本発明で用いるテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等により変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当り 10^{-8} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 5×10^{-3} モル程度を用いる。

【0101】本発明における化学増感の条件としては、特に制限はないが、pAgとしては6～11、好ましくは7～10であり、温度としては40～95℃、好ましくは45～85℃である。

【0102】本発明においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属増感剤を併用することが好ましい。特に、金増感剤を併用することは好ましく、具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレンアライド等が挙

げられ、ハロゲン化銀1モル当り、 10^{-7} ～ 10^{-2} モル程度を用いることができる。

【0103】本発明において、更に、硫黄増感剤を併用することも好ましい。具体的には、チオ硫酸塩（例えば、ハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチル尿素、アリルチオ尿素）、ローダニン類等の公知の不安定硫黄化合物が挙げられ、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ～ 10^{-2} モル程度を用いることができる。

【0104】本発明のハロゲン化銀写真感光材料の乳剤層には、平板状ハロゲン化銀粒子以外に、通常ハロゲン化銀粒子を含有させることができる。この場合ハロゲン化銀としては、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀、塩化銀などいずれのものでもよい。これらは、P.Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊 1967年)、G.F.Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊 1966年)、V.L.Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊 1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニウム法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。

【0105】ハロゲン化銀粒子形成または物理熱成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩またはその錯塩などを共存させてもよい。

【0106】本発明の乳剤層には、銀1モルあたり 1.0×10^{-3} モル以上 2.0×10^{-2} モル未満のチオシアン酸化合物を含有してもよい。チオシアン酸化合物の添加は粒子形成、物理熱成、粒子成長、化学増感、塗布のいかなる過程で行ってもよいが、化学増感前の添加が好ましい。本発明でハロゲン化銀乳剤の調整中に使用するチオシアン酸化合物としてはチオシアン酸金属塩やアンモニウム塩などの水溶性塩を一般的に用いることができるが、金属塩の場合には写真性能に悪影響を及ぼさない金属元素を用いるように注意すべきであり、カリウム塩やナトリウム塩が好ましい。また、AgSCNのような難溶性塩を微粒子の形態で添加してもよい。

【0107】本発明において化学増感終了前に核酸または、その分解生成物を共存させて化学増感する事も好ましい。核酸またはその分解生成物については特開昭62-67541号記載のものを用いることができる。本発

明に用いられる核酸としては、デオキシリボ核酸(DNA)およびリボ核酸(RNA)を包含し、また、核酸分解物としては分解途中のものやアデニン、グアニン、ウラシル、シトシンおよびチミン等の単体が上げられる。特にアデニンが好ましい核酸分解生成物としてあげられる。これらは単独であるいは組み合わせて用いることができる。この場合核酸と核酸分解生成物とを組み合わせて用いてもよいことはもちろんである。この核酸またはその分解生成物の添加量は核酸分解生成物の種類により異なるがハロゲン化銀1モル当たり20mg以上、好ましくは100mg～1gの範囲である。これらの核酸あるいは核酸分解生成物は、前述の如く単独でもあるいは2種類以上組み合わせて用いる場合の添加量の合計は前述の量で十分である。

【0108】本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、ポリマーラテックス、コロイダルシリカ、多価アルコールを含有することが好ましい。これらの化合物、その使用量、使用方法等については特願平8-96883号記載のものを用いることができる。

【0109】本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。水溶性染料の化合物例、その使用量、使用方法については特願平8-96883号記載のものを用いることができる。

【0110】本発明においては、感光性ハロゲン化銀乳剤層および表面保護層以外の親水性コロイド層に、位置検出用染料として非溶出性の固体微粒子分散状の染料を含有していてもよい。この染料の化合物例、その使用量、使用方法等については特願平8-96883号記載のものを用いることができる。

【0111】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、特に限定されるものではないが、下記の感光材料に好ましく用いられる。一般撮影用カラーネガ感材、一般撮影用白黒ネガ感材、プリント用カラーペーパー感材、プリント用白黒ペーパー感材、医療用直接撮影X-レイ感材、医療用間接撮影X-レイ感材、レーザー光源用写真材料や印刷用感材、マイクロフィルム等に好ましく用いることができる。

【0112】本発明の感光材料はその膨潤率が20%以上200%以下であることが好ましい。また、本発明の感光材料は、片面に乳剤層を有するものでも、両面に乳剤層を有するものでもよいが、両面に乳剤層を有する感光材料（特にX-レイ感材）が好ましい。その場合：両面に塗布された銀量が 1m^2 当り3.5g以下であることが好ましい。

【0113】本発明の写真感光材料に用いられる各種添加剤等については特に制限は無く例えば、以下の該当箇所に記載のものを用いる事が出来る。

項 目

該 当 箇 所

- | | |
|------------------|--|
| 1) ハロゲン化銀乳剤とその製法 | 特開平2-68539号公報第8頁右下欄下から6行目から同第10頁右上欄12行目、同3-24537号公報第2頁右下欄10行目ないし第6頁右上欄1行目、同第10頁左上欄16行目ないし第11頁左下欄19行目、特開平4-107442号。 |
| 2) 化学増感方法 | 特開平2-68539号公報第10頁右上欄13行目から同左上欄16行目、特開平5-313282号。 |
| 3) カブリ防止剤、安定剤 | 特開平2-68539号公報第10頁左下欄17行目から同第11頁左上欄7行目及び同第3頁左下欄2行目から同第4頁左下欄。 |
| 4) 色調改良剤 | 特開昭62-276539号公報第2頁左下欄7行目から同第10頁左下欄20行目、特開平3-94249号公報第6頁左下欄15行目から第11頁右上欄19行目。 |
| 5) 分光増感色素 | 特開平2-68539号公報第4頁右下欄4行目から同第8頁右下欄。 |
| 6) 界面活性剤、帯電防止剤 | 特開平2-68539号公報第11頁左上欄14行目から同第12頁左上欄9行目。 |
| 7) マット剤、滑り剤、可塑剤 | 特開平2-68539号公報第12頁左上欄10行目から同右上欄10行目、同第14頁左下欄10行目から同右下欄1行目。 |
| 8) 親水性コロイド | 特開平2-68539号公報第12頁右上欄11行目から同左下欄16行目。 |
| 9) 硬膜剤 | 特開平2-68539号公報第12頁左下欄17行目から同第13頁右上欄6行目。 |
| 10) 支持体 | 特開平2-68539号公報第13頁右上欄7行目から20行目。 |
| 11) クロスオーバーカット法 | 特開平2-264944号公報第4頁右上欄20行目から同第14頁右上欄。 |
| 12) 染料、媒染剤 | 特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目。同3-24537号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄。 |
| 13) ポリヒドロキシベンゼン類 | 特開平3-39948号公報第11頁左上欄から同第12頁左下欄、EP特許第452772A号公報。 |
| 14) 層構成 | 特開平3-198041号公報。 |
| 15) 現像処理方法 | 特開平2-103037号公報第16頁右上欄7行目から同第19頁左下欄15行目、及び特開平2-115837号公報第3頁右下欄5行目から同第6頁右上欄10行目。 |

【0114】本発明の感光材料の好ましい処理方法について以下に述べる。

【0115】本発明の感光材料の現像処理にはアスコルビン酸又はその誘導体を含む現像液での処理が好ましい。

【0116】現像液の補充量は0.1ml以上10ml/4切以下であることが好ましいが、さらに好ましくは0.1ml以上5ml/4切以下であり、その場合本発明の効果が大きく現れる。本発明の現像液に用いるアスコルビン

酸又はその誘導体としては、特開平5-165161号公報の一般式(I)で表わされる化合物及びそこに記載された化合物例I-1~I-8、II-9~II-12が特に好ましい。本発明に使用する現像液に用いられるアスコルビン酸類は、エンジオール型(Endiol)、エナミノール型(Enaminol)、エンジアミン型(Endiamin)、チオールエノール型(Thiol-Enol)およびエナミンチオール型(Enamin-Thiol)が化合物として一般に知られている。これらの化合物の例は米国特許第2,688,5

49号、特開昭62-237443号などに記載されている。これらのアスコルビン酸類の合成法もよく知られており、例えば野村次男と大村浩久共著「レダクトンの化学」(内田老鶴園新社1969年)に記載に述べられている。本発明に用いられるアスコルビン酸類はリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩の形で使用できる。これらのアスコルビン酸類は、現像液1リットル当たり1~100g、好ましくは5~80g用いるのが好ましい。

【0117】本発明では、特にアスコルビン酸類と共に1-フェニル-3-ピラゾリドン類またはp-アミノフェノール類を併用するのが好ましい。本発明に用いる3-ピラゾリドン系補助現像主薬としては、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1-p-アミノフェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンなどがある。本発明に用いるp-アミノフェノール系補助現像主薬としては、N-メチル-p-アミノフェノール、p-アミノフェノール、N-(β-ヒドロキシエチル)-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、2-メチル-p-アミノフェノール、p-ベンジルアミノフェノール等があるが、なかでもN-メチル-p-アミノフェノールが好ましい。これら補助現像主薬は通常0.001モル/リットル~1.2モル/リットルの量で用いられるのが好ましい。

【0118】pHの設定のために用いるアルカリ剤には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウムのようなpH調節剤を含む。本発明において現像液に用いる亜硫酸塩の保恒剤としては亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウムなどがある。亜硫酸塩は0.01モル/リットル以上、特に0.02モル/リットル以上が好ましい。また、上限は2.5モル/リットルまでとするのが好ましい。この他、L.F.A.メイソン著「フォトグラフィック・プロセッシング・ケミストリー」、フォーカル・プレス刊(1966年)の226~229頁、米国特許第2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-64933号などに記載のものを採用してもよい。

【0119】一般に、現像液中には、pH緩衝剤等として、ホウ酸化合物(例えばホウ酸、ホウ砂)を用いる事が多いが、本発明のアスコルビン酸類含有現像液中には、ホウ酸化合物を実質的に含有しない事が好ましい。

アスコルビン酸類含有現像液がホウ酸化合物を含有すると、本発明の酸素透過率の低い包装材料と組合せても本発明の効果は得られない。本発明の系におけるホウ酸化合物の存在の有無と効果の関係は全く予想外の事であった。

【0120】本発明に用いる処理剤の調液方法としては特開昭61-177132号、特開平3-134666号、特開平3-67258号に記載の方法を用いることができる。本発明の処理方法としての現像液の補充方法としては特開平5-216180号に記載の方法を用いることができる。Dry to Dryで100秒以下の現像処理をするときには、迅速処理特有の現像ムラを防止するために特開昭63-151943号明細書に記載されているようなゴム材質のローラを現像タンク出口のローラに適用することや、特開昭63-151944号明細書に記載されているように現像液タンク内の現像液攪拌のための吐出流速を10m/分以上にすることやさらには、特開昭63-264758号明細書に記載されているように、少なくとも現像処理中は待機中より強い攪拌をすることがより好ましい。

【0121】以下、本発明の感光材料を処理するに好ましい態様を示す。

1. 現像液が1液濃縮現像液である処理方法。
2. 全処理時間(Dry to Dry)が20秒~100秒であることを特徴とする処理方法。
3. 自動現像処理装置の乾燥部の前段に感光材料が接触するローラ一部分の加熱手段が70℃以上であることを特徴とする処理方法。
- 【0122】4. 自動現像処理装置にケミカルミキサーを内蔵する際、現像液と定着液のカートリッジが同時に使い終わる機構を有する自動現像処理装置であることを特徴とする処理方法。
5. 自動現像処理装置の現像タンクの開口率が0.04cm⁻¹以下であることを特徴とする処理方法。
6. 現像濃縮液と定着濃縮液が1パーツから成り各濃縮液と水とが各タンク内で使用液に希釈されて、補充液として供給される(直前混合希釈方式)ことを特徴とする処理方法。
7. 現像濃縮液と定着濃縮液の容器が一体型包剤であることを特徴とする処理方法。
8. 現像槽と定着槽間および定着槽と水洗槽間にリンス槽およびリンスローラ(クロスオーバーローラ)を設置した自動現像機を用いることを特徴とする処理方法。
- 【0123】9. 各種水アカ防止剤(防菌剤)が水洗槽およびリンス槽に供給される水のストック槽が設置された自動現像機を用いることを特徴とする処理方法。
10. 水洗槽の排水口に電磁弁が設置された自動現像機を用いることを特徴とする処理方法。
11. 現像液中の全陽イオンの70モル%以上がカリウム

イオンであることを特徴とする現像剤。

12. 現像液が粉体であることを特徴とする現像剤。

13. 現像液と定着液が使用液型であることを特徴とする処理方法。

14. 自動現像処理装置の水洗槽が多室槽および多段向流水洗方式を有することを特徴とする処理方法。

【0124】

【実施例】以下、実施例をもって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

本発明乳剤A：{111} AgBr 平板状粒子の調製
水6リットル中にアルカリ処理ゼラチン3.75g、臭化ナトリウム4.12g、適量のポリエチレンオキシド系消泡剤を添加し39℃にてpH1.8に調整した容器中へ攪拌しながら硝酸銀水溶液20cc（硝酸銀2.27g）と臭化ナトリウム1.56gを含む水溶液20ccをダブルジェット法により4秒間で添加した。つぎに酸化剤として $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ を128mgを添加した後10分間かけて54℃に昇温した。そののち低メチオニン酸化処理アルカリゼラチン100gを H_2O 1.5リットルに溶かした物を添加し、pH1.8を5.9に調整して、1モル濃度の臭化ナトリウム溶液を122.5cc添加した。その後2.5モル濃度の硝酸銀水溶液を約53分かけて硝酸銀量で144.2gになる量を一定速度で添加し、反応容器内のpBrが添加前の値に一定になるように2.8モル濃度の臭化ナトリウム溶液をコントロールダブルジェット方式で添加した。その後、1モル濃度のNaBrを105cc添加した。最後に、2.5モル濃度の硝酸銀および2.8モル濃度の臭化ナトリウム溶液を初期流量に対して、最終流量が13.0倍になる様に流量加速法を用いて、トータル銀量9モルの乳剤を作成した。3分間そのままの温度で物理熟成したのち35℃に温度を下げた。得られた粒子は、平板化率=99.5%、平均投影面積直径=1.90 μm 、平均厚み=0.050 μm 、平均アスペクト比=38.0、直径の変動係数19%の単分散臭化銀平板状粒子を得た。この後、沈降法により可溶性塩類を除去した。再び40℃に昇温してゼラチン30gとフェノキシエタノール2.35gおよび増粘剤としてポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.8gを添加し、苛性ソーダと硝酸銀溶液でpH5.90、pAg8.00に調整した。

【0125】＜化学増感＞以上の如く調製した粒子を攪拌しながら45℃に保った状態で化学増感を施した。まず、チオスルホン酸化合物-1をハロゲン化銀1モルあたり 10^{-4} モル添加した直後、直径0.03 μm のAgI微粒子を全銀量に対して0.15モル%添加した。3分後に二酸化チオ尿素を 1×10^{-6} モル/モルAg添加し、22分間そのまま保持して還元増感を施した。つぎに4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデンをハロゲン化銀1モルあたり 3×10^{-4} モル相当を添加し、増感色素-1の分散物を増感色素-1の量としてハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-3} モル相当、増感色素-2をハロゲン化銀1モル当たり 1.2×10^{-5} モル相当、増感色素-3をハロゲン化銀1モル当たり 2.4×10^{-4} モル相当を同時に添加し、さらに塩化カルシウムを添加した。

【0126】その後、硝酸銀溶液と塩化ナトリウム溶液をダブルジェット法によりホスト平板粒子の銀量に対して6モル%になる量添加して塩化銀エピタキシーを形成させた。またこのとき、塩化ナトリウム水溶液中にヘキサシアノルテニウム酸カリウムを添加して、ヘキサシアノルテニウム酸イオンがホスト平板状粒子の銀量1モルに対して 5×10^{-5} モルになる量を塩化銀エピタキシーにドーブさせた。

【0127】引き続きチオ硫酸ナトリウムをハロゲン化銀1モル当たり 6×10^{-6} モル相当とセレン化合物-1をハロゲン化銀1モル当たり 4×10^{-6} モル相当加えた後、塩化金酸をハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-5} モル相当およびチオシアン酸カリウムをハロゲン化銀1モル当たり 2×10^{-3} モル相当添加した。さらにアゾリウム化合物-1をハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-4} モル相当添加した。さらに核酸（山陽国策パルプ社製：商品名RNA-F）をハロゲン化銀1モル当たり67mg相当と、メルカプト化合物-1をハロゲン化銀1モル当たり 5×10^{-6} モル相当を添加した。その後60℃に昇温し10分間熟成した後、亜硫酸ナトリウムをハロゲン化銀1モル当たり 3.2×10^{-4} モル相当加えてさらに5分間熟成し、水溶性メルカプト化合物-1をハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-4} モル相当添加し35℃に冷却した。こうして乳剤の調整（化学熟成）を終了した。

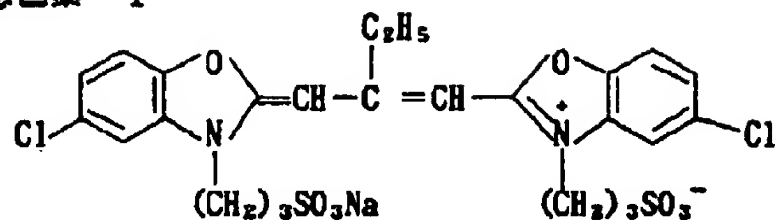
【0128】

【化36】

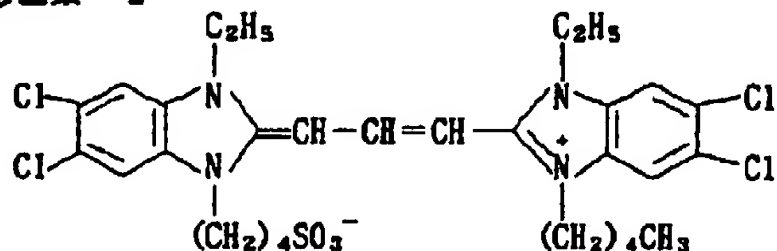
チオスルホン酸化合物-1



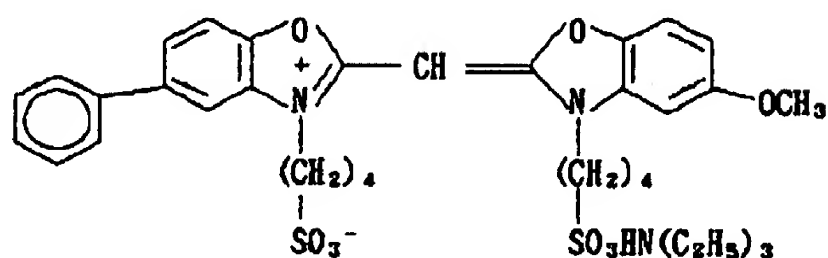
増感色素-1



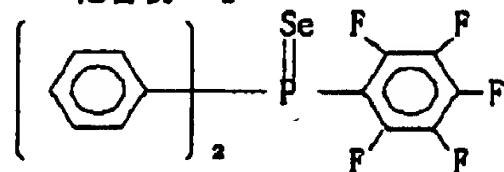
増感色素-2



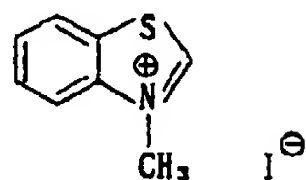
増感色素-3



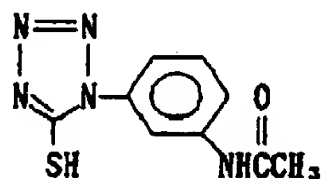
セレン化合物-1



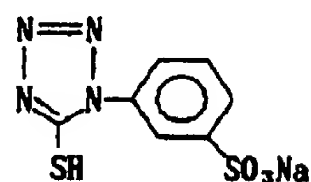
アゾリウム化合物-1



メルカプト化合物-1



水溶性メルカプト化合物-1



【0129】＜増感色素-1の分散物の調製＞水50mlに対し、増感色素-1の1gをpH7.0±0.5、50～65℃にて、ディゾルバーを用いて2000～2500rpmにて機械的に1μm以下の固体微粒子に分散し、10%ゼラチン50gを加え、混合後冷却した。

【0130】（ヨード表面率の測定）エピタキシャル形成直前のホスト平板乳剤をISS装置で測定したところ、ヨード表面率（1/総ハロゲン量の最大値を最小値で割った値）は、18%であった。

【0131】「塗布試料の調整」（乳剤塗布層の調製）化学増感を施した乳剤に対してハロゲン化銀1モル当たり下記の薬品を添加して乳剤塗布液とした。

- ・ゼラチン（乳剤中のゼラチンも含めて）
- ・デキストラン（平均分子量3.9万）

111 g
21.5 g

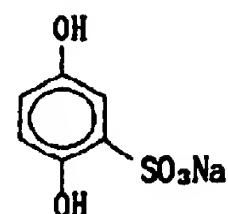
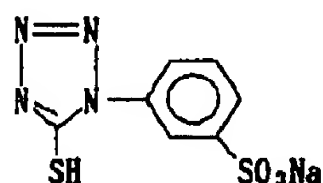
・トリメチロールプロパン	9.0 g
・ポリアクリル酸ナトリウム (平均分子量40万)	5.1 g
・ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (平均分子量60万)	1.2 g
・硬膜剤 1, 2-ビス (ビニルスルホニルアセトアミド) エタン 膨潤率が170%の値になるように添加量を調整	
・化合物-I	42.1 mg
・化合物-II	10.3 g
・化合物-III	0.11 g
・化合物-IV	8.5 mg
・化合物-V	0.43 g
・化合物-VI	4mg
・化合物-VII	57.4mg
・化合物-VIII	20mg
・化合物-IX	30mg
・ポリマーラテックス-1の分散物	0.4 g
・コロイダルシリカ (粒径0.014 μ m)	0.5 g
NaOHでpH6.1に調整	

【0132】

【化37】

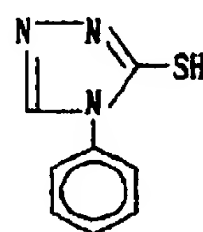
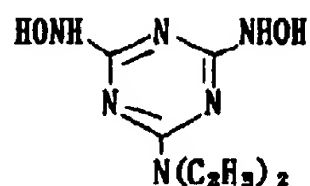
化合物-I

化合物-II

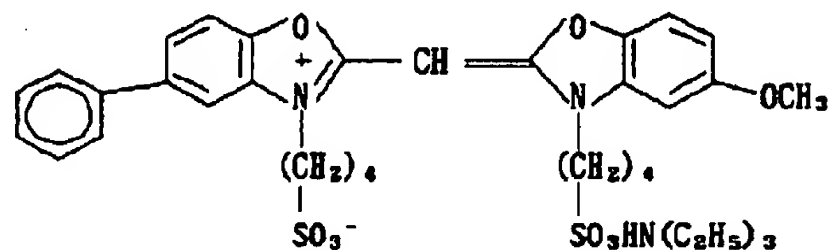


化合物-III

化合物-IV



化合物-V



【0133】

【化38】

CCN1C(=C(C=C(C=C1C2=CC=CC(=C2)C(=C3C=CC(=C3)C(=C4C=CC(=C4)C=C4)C=C4)C(=C5C=CC(=C5)C(=C6C=CC(=C6)C=C6)C=C6)C(=C7C=CC(=C7)C=C7)C=C7)C(=C8C=CC(=C8)C=C8)C(=C9C=CC(=C9)C=C9)C=C9)C(=C10C=CC(=C10)C=C10)C(=C11C=CC(=C11)C=C11)C=C11)C(=C12C=CC(=C12)C=C12)C(=C13C=CC(=C13)C=C13)C=C13)C(=C14C=CC(=C14)C=C14)C(=C15C=CC(=C15)C=C15)C=C15)C(=C16C=CC(=C16)C=C16)C(=C17C=CC(=C17)C=C17)C=C17)C(=C18C=CC(=C18)C=C18)C(=C19C=CC(=C19)C=C19)C=C19)C(=C20C=CC(=C20)C=C20)C(=C21C=CC(=C21)C=C21)C=C21)C(=C22C=CC(=C22)C=C22)C(=C23C=CC(=C23)C=C23)C=C23)C(=C24C=CC(=C24)C=C24)C(=C25C=CC(=C25)C=C25)C=C25)C(=C26C=CC(=C26)C=C26)C(=C27C=CC(=C27)C=C27)C=C27)C(=C28C=CC(=C28)C=C28)C(=C29C=CC(=C29)C=C29)C=C29)C(=C30C=CC(=C30)C=C30)C(=C31C=CC(=C31)C=C31)C=C31)C(=C32C=CC(=C32)C=C32)C(=C33C=CC(=C33)C=C33)C=C33)C(=C34C=CC(=C34)C=C34)C(=C35C=CC(=C35)C=C35)C=C35)C(=C36C=CC(=C36)C=C36)C(=C37C=CC(=C37)C=C37)C=C37)C(=C38C=CC(=C38)C=C38)C(=C39C=CC(=C39)C=C39)C=C39)C(=C40C=CC(=C40)C=C40)C(=C41C=CC(=C41)C=C41)C=C41)C(=C42C=CC(=C42)C=C42)C(=C43C=CC(=C43)C=C43)C=C43)C(=C44C=CC(=C44)C=C44)C(=C45C=CC(=C45)C=C45)C=C45)C(=C46C=CC(=C46)C=C46)C(=C47C=CC(=C47)C=C47)C=C47)C(=C48C=CC(=C48)C=C48)C(=C49C=CC(=C49)C=C49)C=C49)C(=C50C=CC(=C50)C=C50)C(=C51C=CC(=C51)C=C51)C=C51)C(=C52C=CC(=C52)C=C52)C(=C53C=CC(=C53)C=C53)C=C53)C(=C54C=CC(=C54)C=C54)C(=C55C=CC(=C55)C=C55)C=C55)C(=C56C=CC(=C56)C=C56)C(=C57C=CC(=C57)C=C57)C=C57)C(=C58C=CC(=C58)C=C58)C(=C59C=CC(=C59)C=C59)C=C59)C(=C60C=CC(=C60)C=C60)C(=C61C=CC(=C61)C=C61)C=C61)C(=C62C=CC(=C62)C=C62)C(=C63C=CC(=C63)C=C63)C=C63)C(=C64C=CC(=C64)C=C64)C(=C65C=CC(=C65)C=C65)C=C65)C(=C66C=CC(=C66)C=C66)C(=C67C=CC(=C67)C=C67)C=C67)C(=C68C=CC(=C68)C=C68)C(=C69C=CC(=C69)C=C69)C=C69)C(=C70C=CC(=C70)C=C70)C(=C71C=CC(=C71)C=C71)C=C71)C(=C72C=CC(=C72)C=C72)C(=C73C=CC(=C73)C=C73)C=C73)C(=C74C=CC(=C74)C=C74)C(=C75C=CC(=C75)C=C75)C=C75)C(=C76C=CC(=C76)C=C76)C(=C77C=CC(=C77)C=C77)C=C77)C(=C78C=CC(=C78)C=C78)C(=C79C=CC(=C79)C=C79)C=C79)C(=C80C=CC(=C80)C=C80)C(=C81C=CC(=C81)C=C81)C=C81)C(=C82C=CC(=C82)C=C82)C(=C83C=CC(=C83)C=C83)C=C83)C(=C84C=CC(=C84)C=C84)C(=C85C=CC(=C85)C=C85)C=C85)C(=C86C=CC(=C86)C=C86)C(=C87C=CC(=C87)C=C87)C=C87)C(=C88C=CC(=C88)C=C88)C(=C89C=CC(=C89)C=C89)C=C89)C(=C90C=CC(=C90)C=C90)C(=C91C=CC(=C91)C=C91)C=C91)C(=C92C=CC(=C92)C=C92)C(=C93C=CC(=C93)C=C93)C=C93)C(=C94C=CC(=C94)C=C94)C(=C95C=CC(=C95)C=C95)C=C95)C(=C96C=CC(=C96)C=C96)C(=C97C=CC(=C97)C=C97)C=C97)C(=C98C=CC(=C98)C=C98)C(=C99C=CC(=C99)C=C99)C=C99)C(=C100C=CC(=C100)C=C100)C(=C101C=CC(=C101)C=C101)C=C101)C(=C102C=CC(=C102)C=C102)C(=C103C=CC(=C103)C=C103)C=C103)C(=C104C=CC(=C104)C=C104)C(=C105C=CC(=C105)C=C105)C=C105)C(=C106C=CC(=C106)C=C106)C(=C107C=CC(=C107)C=C107)C=C107)C(=C108C=CC(=C108)C=C108)C(=C109C=CC(=C109)C=C109)C=C109)C(=C110C=CC(=C110)C=C110)C(=C111C=CC(=C111)C=C111)C=C111)C(=C112C=CC(=C112)C=C112)C(=C113C=CC(=C113)C=C113)C=C113)C(=C114C=CC(=C114)C=C114)C(=C115C=CC(=C115)C=C115)C=C115)C(=C116C=CC(=C116)C=C116)C(=C117C=CC(=C117)C=C117)C=C117)C(=C118C=CC(=C118)C=C118)C(=C119C=CC(=C119)C=C119)C=C119)C(=C120C=CC(=C120)C=C120)C(=C121C=CC(=C121)C=C121)C=C121)C(=C122C=CC(=C122)C=C122)C(=C123C=CC(=C123)C=C123)C=C123)C(=C124C=CC(=C124)C=C124)C(=C125C=CC(=C125)C=C125)C=C125)C(=C126C=CC(=C126)C=C126)C(=C127C=CC(=C127)C=C127)C=C127)C(=C128C=CC(=C128)C=C128)C(=C129C=CC(=C129)C=C129)C=C129)C(=C130C=CC(=C130)C=C130)C(=C131C=CC(=C131)C=C131)C=C131)C(=C132C=CC(=C132)C=C132)C(=C133C=CC(=C133)C=C133)C=C133)C(=C134C=CC(=C134)C=C134)C(=C135C=CC(=C135)C=C135)C=C135)C(=C136C=CC(=C136)C=C136)C(=C137C=CC(=C137)C=C137)C=C137)C(=C138C=CC(=C138)C=C138)C(=C139C=CC(=C139)C=C139)C=C139)C(=C140C=CC(=C140)C=C140)C(=C141C=CC(=C141)C=C141)C=C141)C(=C142C=CC(=C142)C=C142)C(=C143C=CC(=C143)C=C143)C=C143)C(=C144C=CC(=C144)C=C144)C(=C145C=CC(=C145)C=C145)C=C145)C(=C146C=CC(=C146)C=C146)C(=C147C=CC(=C147)C=C147)C=C147)C(=C148C=CC(=C148)C=C148)C(=C149C=CC(=C149)C=C149)C=C149)C(=C150C=CC(=C150)C=C150)C(=C151C=CC(=C151)C=C151)C=C151)C(=C152C=CC(=C152)C=C152)C(=C153C=CC(=C153)C=C153)C=C153)C(=C154C=CC(=C154)C=C154)C(=C155C=CC(=C155)C=C155)C=C155)C(=C156C=CC(=C156)C=C156)C(=C157C=CC(=C157)C=C157)C=C157)C(=C158C=CC(=C158)C=C158)C(=C159C=CC(=C159)C=C159)C=C159)C(=C160C=CC(=C160)C=C160)C(=C161C=CC(=C161)C=C161)C=C161)C(=C162C=CC(=C162)C=C162)C(=C163C=CC(=C163)C=C163)C=C163)C(=C164C=CC(=C164)C=C164)C(=C165C=CC(=C165)C=C165)C=C165)C(=C166C=CC(=C166)C=C166)C(=C167C=CC(=C167)C=C167)C=C167)C(=C168C=CC(=C168)C=C168)C(=C169C=CC(=C169)C=C169)C=C169)C(=C170C=CC(=C170)C=C170)C(=C171C=CC(=C171)C=C171)C=C171)C(=C172C=CC(=C172)C=C172)C(=C173C=CC(=C173)C=C173)
$$\text{HS}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{S}-\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$$
NC1=NC(SCCSCCSCC)=NC(=N1)NCC1=C(Cl)N2C(=C1)N=CN=C2SCCCCCC
$$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-}_{100} \\ | \\ \text{COOCH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$

1

CC1=CC=C(NC1=CC2=CC(=O)C3=CC=CC=C3C(=O)C2=CC=C4C(=C(C)C)C(NC4=CC=CC=C4C)C5=CC=CC=C5C)C6=CC=CC=C6C

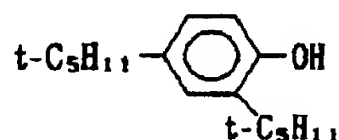
【化39】

【0136】(染料乳化物Aの調製) 上記染料-Iを60gおよび下記高沸点有機溶媒-Iを62.8g、-IIを62.8g及び酢酸エチル333gを60℃で溶解した。つぎにドデシルスルホン酸ナトリウムの5%水溶液65ccとゼラチン94g、水581ccを添加し、ディゾルバーにて60℃、30分間乳化分散した。つぎにp-ヒドロキシ安息香酸メチルを2gおよび水6リットルを加え、40℃に降温した。つぎに旭化成製限外濾過ラボモジュールACP1050を用いて、全量が2kgとなるまで濃縮し、p-ヒドロキシ安息香酸メチルを1g加えて染料乳化物Aとした。

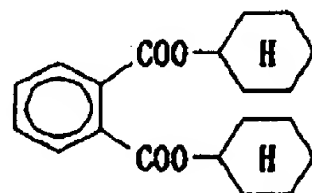
【0137】

【化40】

高沸点有機溶媒-I



高沸点有機溶媒-II



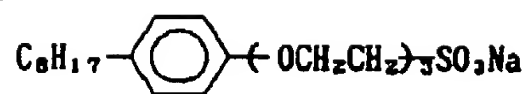
・ゼラチン	0.780 g/m ²
・ポリアクリル酸ナトリウム(平均分子量40万)	0.035 g/m ²
・ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(平均分子量60万)	0.0012 g/m ²
・メタクリル酸:メチルメタクリレート:スチレン =7:76:17の共重合体(平均粒径4.0μm)	0.074 g/m ²
・塗布助剤-I	0.014 g/m ²
・塗布助剤-II	0.036 g/m ²
・塗布助剤-III	0.0069 g/m ²
・塗布助剤-IV	0.0032 g/m ²
・塗布助剤-V	0.0012 g/m ²
・化合物-X	0.0008 g/m ²
・4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデン	0.0057 g/m ²
・化合物-XI	0.0007 g/m ²
・プロキセル (NaOHでpH6.8に調整)	0.0010 g/m ²

【0139】

【化41】

【0138】(表面保護層塗布液の調製) 表面保護層塗布液を、各成分が下記の塗布量となるように調製した。

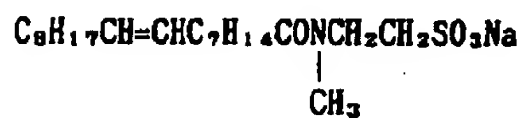
塗布助剤-I



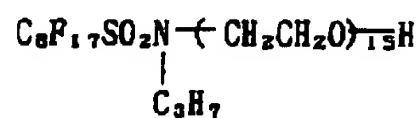
塗布助剤-II



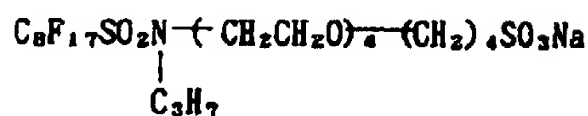
塗布助剤-III



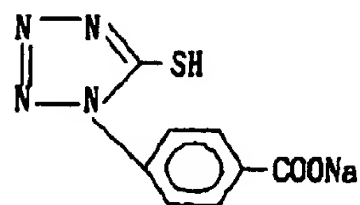
塗布助剤-IV



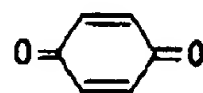
塗布助剤-V



化合物-X



化合物-XI



【0140】

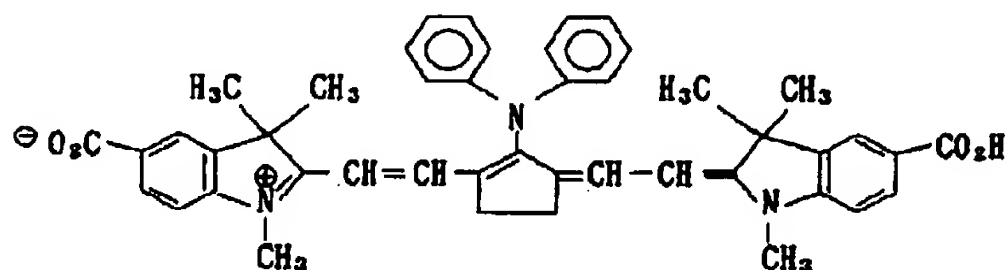
(赤外位置検出用染料中間層塗布液の調製)

・ゼラチン	0.50 g/m ²
・ベンゾイソチアゾロン	1.4 mg/m ²
・ポリアクリル酸ナトリウム (平均分子量4.1万)	17 mg/m ²
・赤外染料化合物-Iの分散物 (染料固形分として)	20 mg/m ²

【0141】

【化42】

赤外染料化合物-I



【0142】(支持体の調製)

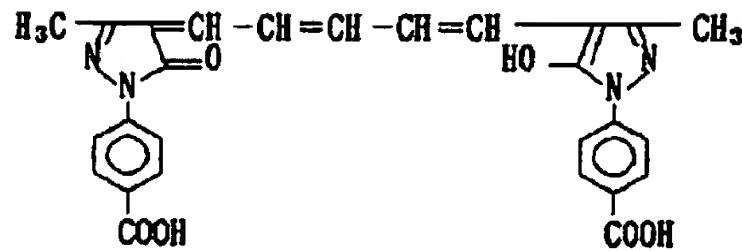
(1) 下塗層用染料分散物Bの調製

下記の染料-IIを特開昭63-197943号に記載の方法でボールミル処理した。

【0143】

【化43】

染料-II



【0144】水434mlおよびTriton X200（登録商標）界面活性剤（TX-200（登録商標））の6.7%水溶液791mlとを2リットルのボールミルに入れた。染料20gをこの溶液に添加した。酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）のビーズ400ml（2mm径）を添加し、内容物を4日間粉碎した。この後、12.5%ゼラチン160gを添加した。脱泡したのち、逕過により ZrO_2 ビーズを除去した。得られた染料分散物を観察したところ、粉碎された染料の粒径は直径0.05～1.15 μm にかけての広い分野を有していて、平均粒径は0.37 μm であった。さらに、遠心分離操作をお

こなうことで0.9 μm 以上の大きさの染料粒子を除去した。こうして染料分散物Bを得た。

【0145】（2）支持体の調整

二軸延伸された厚さ175 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム上にコロナ放電を行い、下記の組成より成る第1下塗液を塗布量が4.9cc/ m^2 と成るようにワイヤーコンバーターにより塗布し、185℃にて1分間乾燥した。つぎに反対面にも同様に第1下塗層を設けた。使用したポリエチレンテレフタレートには下記染料が含有されているものを用いた。

・染料-III

0.04wt%

・染料-IV

0.02wt%

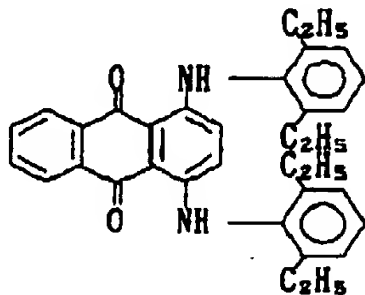
・染料-V

0.02wt%

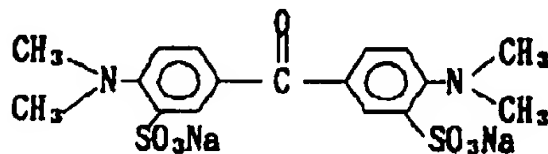
【0146】

【化44】

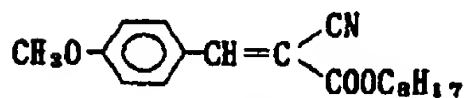
染料-III



染料-IV



染料-V



第1下塗液

・ブタジエンスチレン共重合体ラテックス溶液

（固形分40%ブタジエン/スチレン重量比=31/69）

158 cc

・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム

塩4%溶液

41 cc

・蒸留水

801 cc

※ラテックス溶液中には、乳化分散剤として下記化合物をラテックス固形分に対し0.4wt%含有

【0148】

【化45】

乳化分散剤



・ゼラチン	80mg/m ²
・染料分散物B（染料固形分として）	8mg/m ²
・塗布助剤-VI	1.8mg/m ²
・プロキセル	0.27mg/m ²
・マット剤 平均粒径2.5μmのポリメチルメタクリレート	2.5mg/m ²

【0150】

【化46】

塗布助剤-VI



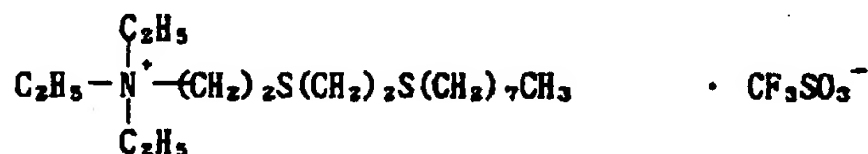
【0151】（写真材料の調製）前述のごとく準備した支持体上に先の乳剤層、表面保護層および赤外位置検出用染料中間層の塗布液を同時押し出し法により両面に塗布した。赤外位置検出用染料中間層は乳剤層と支持体の中間に配置した。片面当りの塗布銀量は1.0g/m²とした。この様にして塗布試料を作製した。

ジエチレントリアミン五酢酸	8.0 g
亜硫酸ナトリウム	20.0 g
炭酸ナトリウム・1水塩	52.0 g
炭酸カリウム	55.0 g
エリソルビン酸ナトリウム	60.0 g
4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン	13.2 g
3,3'-ジフェニル-3,3'-ジチオプロピオン酸	1.44 g
ジエチレングリコール	50.0 g
現像促進剤-1	1.0 g
現像促進剤-2	1.0 g

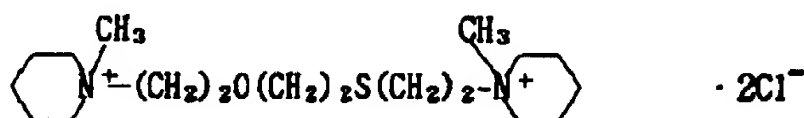
水酸化ナトリウムでpH10.4に調整する。

【0154】

現像促進剤-1



現像促進剤-2



【0155】（現像補充液の調整）上記濃縮現像液を2倍希釈し、現像補充液として使用した。

【0156】（現像母液の調製）上記濃縮現像液2リッ

【0149】（3）下塗層の塗布

上記の両面の第1下塗層上に下記の組成からなる第2の下塗層を塗布量が下記に記載の量となるように片側づつ、両面にワイヤー・バーコーダー方式により塗布し、155℃で乾燥した。

【0152】（写真性能の評価）写真材料を富士フィルム（株）社製のXレイADシステムスクリーンHGMを使用して、両側に密着させ、両側から、0.05秒の露光を与え、X線センシトメトリーをおこなった。露光量の調整は、X線管球とカセットとの距離を変化させることにより行った。露光後、下記現像液と定着液にて自動現像機処理を行った。

【0153】（濃縮現像液の調製）下記処方のエリソルビン酸ナトリウムを現像主薬とする濃縮現像液Aを調整した。

【化47】

トルを水で希釈し4リットルとし、下記組成のスタート液を希釈した現像液1リットルあたり60ml添加、pH9.5の現像液を現像母液とした。

スタータ液

臭化カリウム
酢酸(90%)11.7 g
12.0 g

水

エチレンジアミンテトラ酢酸・2水塩

チオ硫酸ナトリウム

重亜硫酸ナトリウム

水酸化ナトリウム

0.5リットル

0.05 g

290.0 g

98.0 g

2.9 g

水を加えて60mlとする

【0157】(濃縮定着液の調製)以下の処方の濃縮定着液を調製した。

NaOHでpH5.2に調整し、水を加えて1リットルとする。

【0158】(定着補充液の調整)上記濃縮定着液を2倍希釈し、定着補充液として使用した。

【0159】(定着母液の調製)上記濃縮定着液2リットルを水で希釈し4リットルとした。pHは5.4であった。

【0160】(写真材料の処理)写真材料を駆動系および開口率を0.02に改良した富士写真フイルム(株)社製のセブロス30自動現像機を改造し、上記現像母液および定着母液を用いて、現像補充液および定着補充液を感光材料1㎡当たり80ml補充しながら、処理した。

工程	温度	処理時間
挿入	—	2秒
現像	35℃	8秒
定着	35℃	8秒
水洗	18℃	5秒
スクイズ		2秒
乾燥	55℃	5秒
合計(Dry to Dry)		30秒

本発明の感材は優れた写真性能を示すことが確認され

た。

【0161】実施例2

実施例2の本発明乳剤の代わりに、特開平8-101473の実施例の乳剤A、B、C、D、欧州特許0699944A1の実施例乳剤A、B、特開平8-69069の実施例に記載の乳剤EmA、B、D、I、J、K、L、M~W、X、Y、欧州特許0701164A1に記載の実施例の乳剤Em L~Yを実施例1の感材構成で用いた。ただし分光増感色素は、実施例1と同じものを用いたところ、優れた写真性能が得られた。

【0162】

【発明の効果】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、高感度で迅速処理に適している。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
G03C 1/09
1/34

識別記号 庁内整理番号

FI
G03C 1/09
1/34

技術表示箇所